

UNTERSUCHUNGEN ZUM
KORROSIONSV ERHALTEN UND DES
SCHUTZSCHICHTWACHSTUMS
VON KESSELSPEISEWASSER-
VORWÄRMERBEROHRUNGEN
AUS UNLEGIERTEM STAHL

vorgelegt von

U. Rohlfs

aus Coburg

Erlangen 1983

1983#267

UNTERSUCHUNGEN ZUM KORROSIONSV ERHALTEN UND DES SCHUTZSCHICHTWACHSTUMS VON KESSELSPEISEWASSER- VORWÄRMERBEROHRUNGEN AUS UNLEGIERTEM STAHL

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
U. Rohlf s
aus Coburg

Erlangen 1983

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 07.12.1982
Tag der Promotion: 25.02.1983

Prüfungsvorsitzender
in Vertretung des Dekans: Prof. Dr. R. Unbehauen
Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kaesche
Berichterstatter: Prof. Dr. U. Rösler

Zusammenfassung

Das Korrosionsverhalten des unlegierten Stahles St 35.8 in Kesselspeisewasser bis 180°C wird mit elektrochemischen Meßmethoden untersucht. In Langzeit-Durchströmungsversuchen werden oxidische Deckschichten bei unterschiedlichen wasserchemischen Bedingungen erzeugt. Für die beobachteten Deckschichtarten werden Bildungsmechanismen diskutiert.

Die Art der gebildeten Deckschicht und damit auch deren Schutzwirkung hängen vom freien Korrosionspotential des Stahles unter den gegebenen Bedingungen ab. Die Lage des freien Korrosionspotentials ist in erster Linie vom Sauerstoffangebot an der Metalloberfläche abhängig. Mit ausreichend hohem Sauerstoffangebot gelingt es, den Stahl vollständig zu passivieren, das heißt, sein Korrosionsverhalten edelmetallähnlich zu machen. Da der Sauerstoffgehalt des Wassers und dessen Strömungsgeschwindigkeit gleichsinnig auf das freie Korrosionspotential wirken, können allgemein gültige Angaben über Mindestsauerstoffgehalte zur vollständigen Passivierung nicht gemacht werden. Für den Fall vollständig passiver Rohre wird in Durchströmungsversuchen mit sauerstoffhaltigem Wasser die Wirkung von Chlorionen untersucht und kritische lochfraßerzeugende Chloridkonzentrationen werden als Funktion der Wassertemperatur ermittelt.

<u>Inhalt</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit	3
3. Das Verhalten des Eisens in neutralem und leicht alkalischem Wasser	4
3.1 Reaktionen des Eisens mit Wasser im pH-Bereich neutral bis schwach alkalisch	4
3.2 Das elektrochemische Verhalten von Eisen in gepufferten Elektrolytlösungen	7
3.3 Das Korrosionsverhalten von Eisen in reinem Wasser und in Kraftwerksspeisewasser	8
3.3.1 Das Korrosionsverhalten in sauerstofffreiem Wasser	9
3.3.2 Das Korrosionsverhalten in sauerstoffhaltigem Wasser	10
3.3.3 Das Wachstum dicker oxidischer Deckschichten in Wasser oder wässrigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen	11
3.4 Verhalten von Eisen in chloridhaltigem Kraftwerkswasser	13
4. Vorgehensweise bei der Ermittlung des Korrosionsverhaltens von Eisen unter Vorwärmerbedingungen	14
5. Experimentelles	16
5.1 Aufbauten für elektrochemische Messungen in Elektrolytlösungen unter Atmosphärendruck	16
5.1.1 Elektrochemische Außenschaltungen	16
5.1.2 Elektrochemische Meßzellen für Messungen unter Atmosphärendruck	17
5.1.2.1 Meßzelle für statische Elektroden	19
5.1.2.2 Meßzelle für rotierende Scheibenelektroden	19
5.1.2.3 Probenvorbehandlung	19
5.1.3 Bezugselektroden	20
5.1.4 Auswahl eines Hilfselektrolyten	20
5.1.4.1 Herstellung von Hilfselektrolyten	21
5.2 Durchströmungsapparaturen	21
5.2.1 Durchströmungsapparatur für Versuche bis 200°C	21
5.2.1.1 Erläuterung der Funktionsweise	21
5.2.1.2 Überwachungssysteme	26
5.2.1.3 Dosiersysteme für Lösungen und Gase	26

5.2.2	Der Kreislauf für Versuche bis 80°C	27
5.2.3	Probenvorbereitung und Probeneinbau	28
5.2.4	Auswertung von Durchströmungsversuchen	29
5.3	Elektrochemisches Messen in strömendem Kesselspeisewasser	30
5.3.1	Die U_{Ri} -Kompensationsschaltung	32
5.3.2	Die elektrochemische Zelle für Messungen in strömendem Kesselspeisewasser	35
5.3.3	Die Bezugselektrode und ihre Herstellung	39
5.3.3.1	Das Potential der Bezugselektrode	40
5.4	Der untersuchte Werkstoff	41
6.	V Versuchsergebnisse und Diskussion	42
6.1	Ergebnisse elektrochemischer Messungen in Boratpufferlösungen	42
6.1.1	Diskussion der elektrochemischen Messungen und Boratpufferlösungen	49
6.2	Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramme für erhöhte Temperaturen	53
6.3	Ergebnisse elektrochemischer Messungen in strömendem heißen Kesselspeisewasser	56
6.3.1	Ermittlung des freien Korrosionspotentials	56
6.3.2	Stromspannungskurven	59
6.4	Diskussion der elektrochemischen Messungen in strömendem heißen Wasser	67
6.4.1	Einflüsse auf die Einstellung des freien Korrosionspotentials in der Durchströmungsmeßzelle	70
6.5	Ergebnisse von Rohrdurchströmungsversuchen	75
6.5.1	Durchströmungsversuche in nahezu sauerstofffreiem Wasser	77
6.5.1.1	Morphologie der Deckschichten (nominell sauerstofffreies Wasser)	80
6.5.1.2	Abhängigkeit der Deckschichtdicke von den Versuchsbedingungen	83
6.5.1.3	Zusammensetzung der schwarzen Deckschichten (nominell sauerstofffreies Wasser)	84
6.5.2	Durchströmungsversuche in sauerstoffdosiertem Wasser	85
6.5.2.1	Durchströmungsversuche mit Rohren NW 6	85
6.5.2.2	Durchströmungsversuche mit Rohren NW 20	88

6.5.2.2.1	Morphologie der Innenoberflächen von Rohren NW 20	88
6.5.2.2.2	Zusammensetzung der braunroten Deckschichten	91
6.6	Diskussion der Ergebnisse aus Durchströ- mungsversuchen	92
6.6.1	Schichtbildungsmechanismen auf Stahl in nahezu sauerstofffreiem Wasser	92
6.6.1.1	Einfluß der Rohrströmung auf die Deckschicht- bildung in sauerstofffreiem Wasser	94
6.6.1.2	Einflüsse auf den Eisenaustrag bei Durch- strömungsversuchen in nominell sauerstoff- freiem Wasser	96
6.6.2	Schichtbildungsmechanismen in sauerstoff- haltigem Wasser	99
6.7	Untersuchungen zum Lochfraß in chloridhalti- gem Kesselspeisewasser	104
6.7.1	Meßergebnisse zum Lochfraß an unlegiertem Stahl	105
6.7.1.1	Elektrochemische Messungen	105
6.7.1.2	Durchströmungsversuche zur Bestimmung des kritischen NaCl-Gehaltes	106
6.7.2	Diskussion der Meßergebnisse zum Lochfraß in heißem Kesselspeisewasser	111
7.	Schlußfolgerungen	112
8.	Anhang	115
8.1	Berechnung der Gleichgewichtspotentiale bei höheren Temperaturen	115
8.2	Abschätzung der Dicke der adhärierenden Flüs- sigkeitsgrenzschicht bei turbulenter Strö- mung in Abhängigkeit von der Temperatur	116
8.3	Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Wasser bei erhöhter Temperatur	120
8.4	Abschätzung der Sauerstoffdiffusionsgrenz- stromdichte	122





Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

Gemeinsames Merkmal moderner Großkesselanlagen ist die Vielzahl wasser- und wasserdampfdurchströmter Rohre. Wegen der guten mechanischen Eigenschaften und des niedrigen Preises ist man bestrebt, für einen möglichst großen Teil der Rohrleitungen unlegierten oder niedriglegierten Stahl zu verwenden. Legierte Stähle werden gewöhnlich nur für Verdampfer- oder Überhitzerrohre im Bereich hoher Temperaturen und Drücke eingesetzt. Die Berohrung der Vorwärmer im Temperaturbereich bis etwa 230°C besteht dagegen in der Regel aus unlegiertem Stahl. Den Korrosionsschutz der Stähle gewährleisten während des Betriebs aufwachsende oxidische Deckschichten. In wasserdurchströmten Rohren spielen dabei sowohl für das Deckschichtwachstum als auch bei möglichem Korrosionsangriff elektrolytische Reaktionen eine große Rolle. Deshalb gilt seit langem die Aufmerksamkeit der Kraftwerksbetreiber im starken Maße der Wasserqualität. Die daraus resultierende Entwicklung der Speisewassertechnologie bis 1970 wurde von H. Köhle ⁽¹⁾ in einem Überblick dargestellt. Voraussetzung für die heute üblichen Wasserbehandlungsmethoden - "Fahrweisen" - war die Entwicklung leistungsfähiger Ionenaustauschersysteme zur Entsalzung des Wassers. Für die Wasserbeschaffenheit wurden Richtlinien erstellt ⁽²⁾. Die dort spezifizierten Fahrweisen, die alkalische Fahrweise (AF) ebenso wie die neutrale Fahrweise (NF), können heute als klassisch bezeichnet werden. Die neutrale Fahrweise wurde aufgrund von Laborversuchen ^(3, 4, 5) eingeführt und bewährte sich beim Betrieb großer Kraftwerke ⁽⁶⁾. Schäden durch gleichmäßigen Metallabtrag sind so gut wie unbekannt. Als problematisch erwies sich der Eintrag von Korrosionsprodukten aus der Vorwärmerberohrung in den Überhitzer- und Verdampferbereich, da dort durch abgeschiedene Korrosionsprodukte der Strömungswiderstand erhöht und der Wärmeübergang behindert werden kann ⁽⁴⁾. In den vergangenen

Jahren wurden in Laborkreisläufen Parameterstudien durchgeführt, mit dem Ziel, die Abgabe von Korrosionsprodukten in der Vorwärmerberohrung zu verringern. In Durchströmungsversuchen bei 70°C wurde in leicht alkalischen (pH 8- pH 8,5 bei 25°C) sauerstoffhaltigem Wasser ($\text{Co}_2 = 200$ ppb) ein sehr gutes Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl festgestellt (7, 8). Diese Art der Wasserbehandlung wurde zu den beiden schon seit langem erprobten Fahrweisen "NF" und "AF" als kombinierte Fahrweise "KF" neu eingeführt (9). Tabelle 1 zeigt die Speisewasserrichtwerte für die kombinierte Fahrweise. Aus der praktischen Erprobung wurde bereits über die positiven Erfahrungen mit der kombinierten Fahrweise berichtet (10). Heute wird dieses Verfahren von den Energieversorgungsunternehmen bei der Neubauplanung von Kraftwerken berücksichtigt.

Tabelle 1:

Speisewasserrichtwerte für die kombinierte Fahrweise nach (10)

elektrische Leitfähigkeit 25°C [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	direkt	0,4 - 1,0
	nach Kat. Austauscher	<0,2
Sauerstoff (O_2), ppb (CO_2 -frei)		150-300
pH (25°C)		8-8,5 (20-70 ppb NH_3)
ges. Eisen (Fe) ppb		<20
ges. Kupfer (Cu) ppb		<3
Kieselsäure (SiO_2) ppb		<20

2. Ziel der Arbeit

Die Betriebsüberwachung während der großtechnischen Einführung der Kombifahrweise ergab im Temperaturbereich über 150°C einen gleichermaßen positiven Einfluß von Sauerstoff auf die Eisenfracht des Speisewassers, wie er auch bei neutraler Fahrweise zu beobachten ist. Dagegen führte der höhere pH-Wert des Wassers bei der kombinierten Fahrweise mit gleichem Sauerstoffgehalt zu einer Verminderung der Eisenfracht gegenüber neutraler Fahrweise im Temperaturbereich bis 150°C ⁽⁹⁾. Sauerstoffkonditionierte Fahrweisen bedingen praktisch völlige Salzfreiheit. Bei Salzeinbrüchen z.B. durch Undichtigkeit bei der Kondensatorberohrung besteht die Gefahr von Korrosionsschäden ⁽¹¹⁾. Dazu blieben aus der Sicht der Industrie bislang folgende Fragen unbeantwortet ⁽¹⁰⁾:

- Wieso ist die korrosionshemmende Wirkung von Sauerstoff bei neutraler und kombinierter Fahrweise oberhalb 150°C besonders ausgeprägt?
- Warum ist demgegenüber bei niedrigen Temperaturen die Alkalität des Wassers die das Korrosionsverhalten von unlegiertem Stahl verbessernde Größe?
- Gibt es beim Betrieb mit kombinierter Fahrweise eine kritische Chloridkonzentration, nach deren Überschreiten gegenüber dem Betrieb mit sauerstofffreiem Wasser gleicher Alkalität beschleunigte Korrosion an unlegiertem Stahl eintritt?

Insbesondere die Erhellung dieser Fragenkomplexe war das Ziel des Forschungsauftrags, der Anlaß für die vorliegende Arbeit war und der zugleich ihren praxisbezogenen Rahmen festlegte.

3. Das Verhalten des Eisens in neutralem und leicht alkalischem Wasser

Wegen der sehr geringen elektrolytischen Leitfähigkeit ist das elektrochemische Verhalten von Eisen in Reinstwasser und auch in leicht alkalisiertem Kraftwerksspeisewasser wenig untersucht. Vorangestellt seien deshalb ein Überblick über mögliche Reaktionen des Eisens mit Wasser im pH-Bereich neutral bis schwach alkalisch und der elektrochemisch gut untersuchte Fall des Eisens in puffernden Elektrolytlösungen.

3.1 Reaktionen des Eisens mit Wasser im pH-Bereich neutral bis schwach alkalisch

Mit merklicher Eisenauflösung ($\text{Fe}^{2+} > 10^{-6} \text{ mol/l}$) gemäß Gleichung III. 1 ist bei Raumtemperatur nach thermodynamischen Daten (12, 13), wie in Abbildung 1 ersichtlich, nur bei pH-Werten $< 10,6$ zu rechnen. Der Einfluß der Temperatur auf die thermodynamischen Gleichgewichte wird in Kapitel 6.2 behandelt. Bei pH-Werten $> 6,74$ führt die schnelle Hydrolysereaktion (14) nach Gleichung III. 2 zum überwiegenden Vorliegen des zweiwertig gelösten Eisens als FeOH^+ . Schon bei Elektrodenpotentialen, die negativer als das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode sind, kann in schwach alkalischen Lösungen sowohl festes Eisenhydroxid nach Gleichung III. 3 als auch durch Oxidation und Entwässerung von Fe(OH)_2 nach Gleichung III.4 Magnetit gebildet werden. Die Reaktion nach Gleichung III.4 ist als "Schikorr Reaktion" bekannt (15). Bei positiven Potentialen erfolgt die Autoxidation des Magnetits nach Gleichung III.5 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder nach Gleichung III.6 zu $\gamma\text{-FeOOH}$. In einer potentialunabhängigen Reaktion nach Gleichung III.7 kann aus Eisen-II-haltigen Lösungen Eisen-II-Hydroxid ausgefällt werden. Als potentialabhängige Reaktionen können sowohl Magnetit nach Gleichung III.8 als auch $\gamma\text{-FeOOH}$ nach Gleichung III. 9 durch Abscheidung aus Eisen-II-haltiger Lösung gebildet werden.

Tabelle 2:

Reaktionen und Gleichgewichte aus dem System Fe/H₂O

Gleichung Nr.	Reaktion / Gleichgewichtspotential
III.1 (34)	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
III.1a	$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}]$
III.2 (1')	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$
III.3 (36)	$\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
III.3a	$E_{\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2} = -0,104 - 0,059 \text{ pH}$
III.4 (56)	$3\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
III.4a	$E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}_3\text{O}_4} = -0,026 - 0,059 \text{ pH}$
III.5	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
III.5a	$E_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,58 - 0,059 \text{ pH} \quad (17, 18)$
III.6 (55)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\gamma\text{FeOOH} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
III.6a	$E_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{FeOOH}} = 0,79 - 0,059 \text{ pH}$
III.7 (5)	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$
III.7a	$\text{pH} = 5,05 - \log [\text{FeOH}^+]$
III.8 (51)	$3\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
III.8a	$E_{\text{FeOH}^+/\text{Fe}_2\text{O}_4} = 0,384 - 0,148 \text{ pH} - 0,089 \log [\text{FeOH}^+]$
III.9 (42)	$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \gamma\text{FeOOH} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$
III.9a	$E_{\text{FeOH}^+/\gamma\text{FeOOH}} = 0,52 - 0,118 \text{ pH} - 0,059 \log [\text{FeOH}^+]$

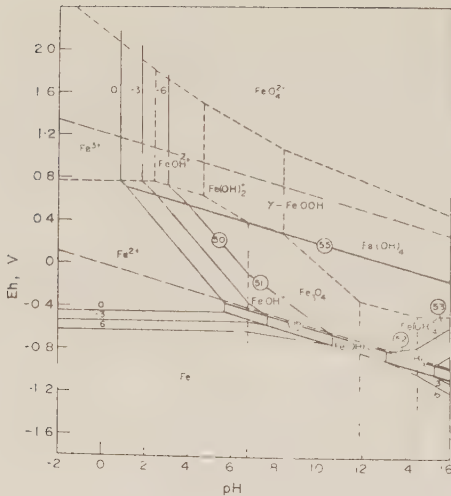
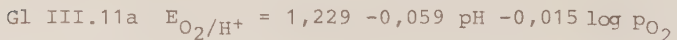
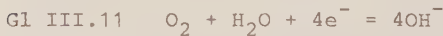
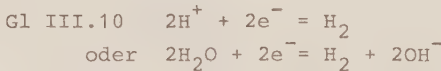


Abb. 1:

Potential-pH-Diagramm
des Systems Fe/H₂O bei
Raumtemperatur für die
festen Phasen Fe,
Fe(OH)₂, Fe₃O₄, γ-FeOOH
(nach (12))

Für die Abscheidung von γ-FeOOH nach Gleichung III.9 ("Cohen-Reaktion") ist schon eine Eisen-II-Konzentration von 10⁻⁷ mol/l, ausreichend (16). In Tabelle 2 ist in Klammern die Nomenklatur von Misawa (12) angegeben, die auch für die Kennzeichnung der Gleichgewichtslinien in Abbildung 1 verwendet ist.

Der für die Einstellung des freien Korrosionspotentials benötigte kathodische Teilstrom kann in ansonsten oxidationsmittelfreien Lösungen nur durch die Reduktion von Wasserstoffionen nach Gleichung III.10 und durch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff nach Gleichung III.11 geliefert werden.



3.2 Das elektrochemische Verhalten von Eisen in gepufferten Elektrolytlösungen

Die Beständigkeit von Eisen in wässrigen Medien ist eng mit der Stabilität von hydroxidischen und oxidischen Deck- und Passivschichten verbunden. Ein Metall ist dann passiv, wenn es in einem Elektrolyten bei anodischer Polarisierung praktisch unangegriffen bleibt, obwohl die thermodynamische Triebkraft der Korrosionsreaktion erheblich zugenommen hat (20). Passivschichten sind typischerweise dünn und unsichtbar. Nach nahezu stationären anodischen Stromspannungskurven von Eisen in schwach alkalischen Boratpufferlösungen (Abbildung 2) findet man Pas-

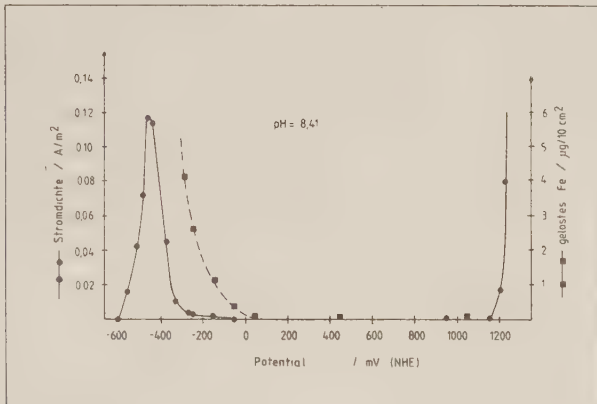


Abb. 2:

Stationäre anodische Stromspannungskurve des Eisens in Boratpufferlösung und (gestrichelt) gelöstes Eisen als Funktion des Potentials (nach Nagayama und Cohen (16, 22))

sivierung schon bei weit negativeren Potentialen als in sauren Medien (2). Am Passivierungspotential ist die Oberfläche, wie man nach ellipsometrischen Messungen vermutet (21), vollständig mit einer Deckschicht aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bedeckt. Eisen wird jedoch auch nach Überschreiten des Passivierungspotentials zweiwertig aufgelöst (16). Bei Annäherung an den der Gleichung

III.5a ($E_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}$) entsprechenden Potentialwert fällt die Eisen- II-Konzentration unter die Nachweisgrenze. Gerade erst bei diesem Potential ist aber laut älteren Messungen von Heusler, Weil und Bonhoeffer (23, 24) in alkalischen Lösungen die Passivierung vollständig abgeschlossen. Der Zustand des Eisens bei negativeren Potentialen als dem Wert nach Gleichung III.5a wird von diesen Autoren als "pseudopassiv" oder "unvollständig passiv" bezeichnet. Nach Messungen nach Oelsner (25) in Glykokollpuffer bei pH 9 besteht die Oxidschicht zwischen dem Passivierungspotential und -0,25 V überwiegend aus Magnetit. Bei positiveren Potentialen wird sowohl von Oelsner (25) als auch für Boratpufferlösungen von Sato et al (26) als Deckschicht ein dreiwertiges Oxid - möglicherweise $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - angegeben. Der Passivfilm im Potentialbereich vollständiger Passivität ($e \geq E_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3}$) besitzt nach Nagayama und Cohen (16) in Übereinstimmung mit anderen Autoren (27) "Sandwich"-Struktur mit einer lösungsseitigen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einer darunterliegenden Magnetitschicht. Anstelle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kann auch Magnetit mit einem Eisendefizit entsprechend der Formel $\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ angenommen werden (28). Großen Einfluß auf die Struktur der Deckschichten hat der Eisen- II-Gehalt der Lösung. Nach Messungen von Sato et al (29) wird aus Eisen- II-haltigen Lösungen auf dem Passivoxid stark wasserhaltiges Eisen-III-Oxid abgeschieden, wenn das entsprechende Gleichgewichtspotential überschritten ist. Leibenguth und Cohen (30) konnten zeigen, daß das Abscheidungsprodukt $\gamma\text{-FeOOH}$ ist. Diese $\gamma\text{-FeOOH}$ Filme wandeln sich erst beim Erhitzen im Vakuum durch Entwässerung in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um. Durch solche Abscheidungsreaktionen können schließlich dickere Deckschichten erzeugt werden, die sich morphologisch von den unsichtbaren Passivfilmen unterscheiden.

3.3 Das Korrosionsverhalten von Eisen in reinem Wasser und Kraftwerksspeisewasser

Zur Ermittlung des Korrosionsverhaltens von Eisen in reinem Wasser und auch in leicht alkalisiertem Kraftwerkswasser wur-

den üblicherweise außenströmlose Auslagerungsversuche entweder in stagnierendem oder in strömendem Wasser durchgeführt. Die Korrosionsgeschwindigkeit kann dabei mit verschiedenen Techniken verfolgt werden. Gebräuchlich sind die Wasseranalyse auf gelöstes Eisen und die Verfolgung des freigesetzten Korrosionswasserstoffs.

3.3.1 Das Korrosionsverhalten in sauerstofffreiem Wasser

Unabhängig von der Meßmethodik wird bei allen Temperaturen bis 300°C ein zeitliches Abklingen der Korrosionsreaktionen festgestellt (7, 31, 32). Durch geringe pH-Anhebung wird die Eisenauflösungsgeschwindigkeit verringert (7, 32). Das freie Korrosionspotential von Eisen stellt sich in stagnierendem sauerstofffreiem Wasser bei Raumtemperatur (-0,56 V) (33) und nach Indig (34) auch bei höheren Temperaturen im Potentialbereich möglicher Wasserstoffentwicklung ein (Abbildung 3). Bei Raum-

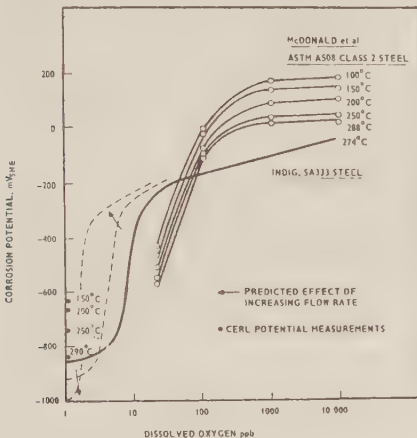


Abb. 3:

Einstellung des freien Korrosionspotentials von unlegiertem Stahl in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des im Wasser gelösten Sauerstoffs (entnommen (97))

temperatur ist die Oberfläche in stagnierendem Wasser von einer lose anhaftenden Eisenhydroxidschicht (33) von manchmal weißlicher Farbe bedeckt (35). Bei Temperaturen über 60°C wird fester haftender schwarzer Magnetit beobachtet (35). Von

verschiedenen Autoren (36, 37, 38) wird von einem Maximum der Eisenauflösung zwischen 130°C und 180°C bei Durchströmungsversuchen berichtet (Abbildung 4). Dieses Maximum wird

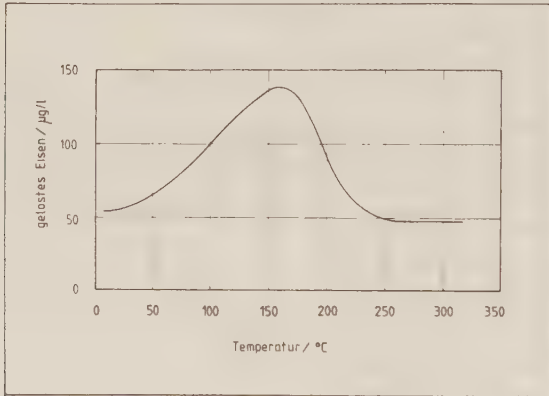


Abb. 4:

Eisenauflösung in sauerstofffreiem reinem Wasser als Funktion der Temperatur (nach Bohnsack (36))

der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Oxidation von Fe(OH)_2 zu Fe_3O_4 nach der Schikorr-Reaktion (Gleichung III.4) zugeschrieben (36).

3.3.2 Das Korrosionsverhalten in sauerstoffhaltigem Wasser

Bei Raumtemperatur bleibt Eisen in sauerstoffgesättigtem, schnell bewegtem reinem Wasser, geschützt durch einen 4-5 nm dünnen Passivfilm (33), völlig blank (39). Das freie Korrosionspotential liegt zwischen +0,04 und +0,14 V (33). Bei Aussetzen der schnellen Strömung wurden negativere Werte des freien Korrosionspotentials gemessen (40) und nach einiger Zeit wurden Rostpusteln auf der vordem blanken Oberfläche sichtbar (33).

Offenbar ist die passivierende Wirkung des gelösten Sauerstoffs in sauerstoffgesättigtem Wasser mit der Einhaltung einer Mindestströmungsgeschwindigkeit verbunden ⁽³⁹⁾.

Bei erhöhten Temperaturen verschiebt sich - dem Verhalten bei Raumtemperatur ähnlich - das freie Korrosionspotential mit steigendem Sauerstoffgehalt zu positiveren Potentialwerten (Abbildung 3) ⁽³⁴⁾. In Versuchen mit erhöhter Temperatur in Autoklaven mit Wasserumwälzung ⁽⁵⁾ und in Durchströmungsapparaturen ⁽⁴⁾ war zur Aufrechterhaltung einer sehr guten Schutzwirkung durch Sauerstoff eine Mindestsauerstoffkonzentration erforderlich. Mit ausreichendem Sauerstoffgehalt können die Oberflächen bei erhöhter Temperatur Anlauffarben annehmen ⁽⁵⁾. In Durchströmungsversuchen mit genügend sauerstoffhaltigem reinem Wasser unterlagen bei allen untersuchten Temperaturen die Rohre keinem nennenswerten Korrosionsangriff ^(3, 4, 7). Bei Unterschreitung der Mindestsauerstoffkonzentration in Autoklavenversuchen wurde lochfraßähnlicher Angriff beobachtet ⁽⁵⁾, der zur Wasserseite hin mit braunroten Korrosionsprodukten bedeckt war.

3.3.3 Das Wachstum dicker oxidischer Deckschichten in Wasser oder wäßrigen Lösungen bei erhöhten Temperaturen

Die überwiegende Zahl von Untersuchungen zur Morphologie von Deckschichten auf Eisen wurden nach Auslagerungsversuchen in heißer, konzentrierter Natronlauge durchgeführt ^(41, 42, 43, 44, 45, 46). Da jedoch Eisen in stark alkalischen Medien sowohl bei Raumtemperatur ^(12, 13) als auch bei erhöhten Temperaturen ⁽⁴⁷⁾ unter Bildung von Ferroatanionen aufgelöst wird, so daß gegenüber neutralen und schwach alkalischen Wässern insbesondere für Abscheidungsreaktionen veränderte Bedingungen vorliegen, sind wegen der Vergleichbarkeit mit Schichten aus neutralem Wasser Zweifel möglich.

In sauerstofffreier heißer Natronlauge (250°C-300°C) werden, wie Potter und Mann ⁽⁴¹⁾ berichteten, Doppelschichten ausgebildet, die aus einer porösen inneren und einer äußeren Lage aus größeren Magnetitkristallen bestehen. Die Elektrolytbewegung kann das Wachstum der äußeren Lage beeinflussen ⁽⁴²⁾. Nach Marsh ⁽⁴⁴⁾ und Jones ⁽⁴⁵⁾ werden derartige Doppelschichten immer dann beobachtet, wenn zwischen der Probe und der voroxidierten Autoklavenwand eine elektronisch leitende Verbindung besteht. Ohne elektrisch leitende Verbindung zur Autoklavenwand fanden Bloom und Krulfeld nur einlagige Magnetitschichten aus sehr fest haftenden Kristallen ⁽⁴³⁾. Schließlich konnten Huijbregts et al ⁽⁴⁶⁾ mit potentiostatischen Halteversuchen in heißer Natronlauge zeigen, daß Doppelschichten bei negativeren Potentialen gebildet werden als einlagige Schichten.

In neutralem und leicht alkalischem sauerstofffreiem Wasser führte Hårdelius ⁽³²⁾ Autoklavenversuche im Temperaturbereich von 100°C bis 300°C durch. Bei diesen Versuchen waren die Proben immer elektrisch isoliert eingebaut. In neutralem Wasser entstanden amorphe oder äußerst feinkristalline schwarze Deckschichten. In leicht alkalischem Wasser wurden auf der amorphen Schicht einzelne Magnetitkristalle beobachtet, deren Zahl und Größe mit steigendem pH-Wert zunahm.

Im praktischen Kraftwerksbetrieb mit kombinierter Fahrweise können in Stahlrohren im Niederdruckvorwärmerbereich (~150°C) auch mehrlagige Deckschichten (Abbildung 5) gebildet werden ⁽⁹⁾. Im Querschliff wird beiderseits der als Trennlinie häufig noch sichtbaren ursprünglichen Oberfläche schwarzer Magnetit gefunden. Über der äußeren Lage aus Magnetit liegt eine weitere Schicht aus rotem Eisenoxid. In der Aufsicht ist die Oberfläche rotbraun. Grauschwarze Innenoberflächen werden unter den Bedingungen der kombinierten Fahrweise erst in Rohren aus Bereichen höherer Betriebstemperaturen beobachtet ⁽⁹⁾.

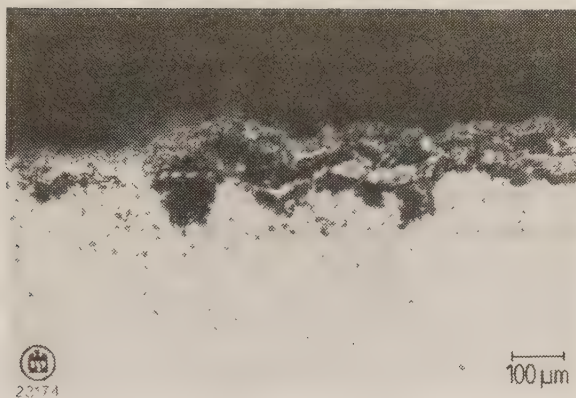


Abb. 5:

Querschliff durch die Deckschicht auf der Innenseite eines Niederdruckvorwärmerrohres nach rund drei Monaten Kombifahrweise nach (11).

3.4 Das Verhalten von Eisen in chloridhaltigem Kraftwerkswasser

Die Auswirkungen unterschiedlicher Chlorionenkonzentrationen auf die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in heißen Kraftwerkswässern (300°C) wurden von Mann und Garnsey (48) bei Auslagerungsversuchen in Autoklaven untersucht. Dabei wurden mit guter Reproduzierbarkeit in neutralem Wasser erhöhte Korrosions-

geschwindigkeiten und lokaler Korrosionsangriff immer dann gefunden, wenn das Produkt aus Sauerstoffkonzentration und Natriumchloridkonzentration (in mg/l) den empirisch gefundenen Schwellwert von $0,4 \text{ (mg/l)}^2$ überschritt. Nach Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von Natriumlauge erhöhte sich der Schwellwert bis auf 20 (mg/l)^2 . Die Übertragbarkeit dieser in Autoklavenversuchen ermittelten Werte auf schnell strömendes Wasser wird aber von den Autoren selbst angezweifelt (48).

In Durchströmungsversuchen in sauerstoffhaltigem Wasser (200 ppb) bei 75°C mit Variation des Salzgehaltes stieg die Korrosionsgeschwindigkeit schon nach Zugabe geringster Salzmengen (3). Unterhalb einer Leitfähigkeit des Wassers von $0,1 \mu\text{S}$ fand jedoch überhaupt kein Angriff mehr statt. Durch Anhebung des pH-Wertes konnte auch in Durchströmungsversuchen mit chloridhaltigen sauerstoffdosiertem Wasser die Korrosionsgeschwindigkeit verringert werden (7). Die Frage, ob auch bei höheren Wassertemperaturen eine Chlorionengrenzkonzentration existiert, unterhalb der in sauerstoffdosiertem strömendem Wasser die Beschleunigung der Korrosion ausbleibt, blieb aber bisher offen.

4. Vorgehensweise bei der Ermittlung des Korrosionsverhaltens von Eisen unter Vorwärmerbedingungen

Mit der Erstellung eines Vorwärmersimulationskreislaufes waren zunächst die experimentellen Voraussetzungen zu schaffen.

Eine große Diskrepanz besteht jedoch zwischen den für Kraftwerksvorwärmer üblichen Laufzeiten von mehreren 10.000 Stunden und den für Laboruntersuchungen annehmbaren Zeiten. Trotzdem sollen Ergebnisse aus Laborversuchen auf das Langzeitverhalten in der Praxis übertragbar sein. Daher besteht ein wesentlicher Teil der Experimente aus Rohrdurchströmungsversuchen

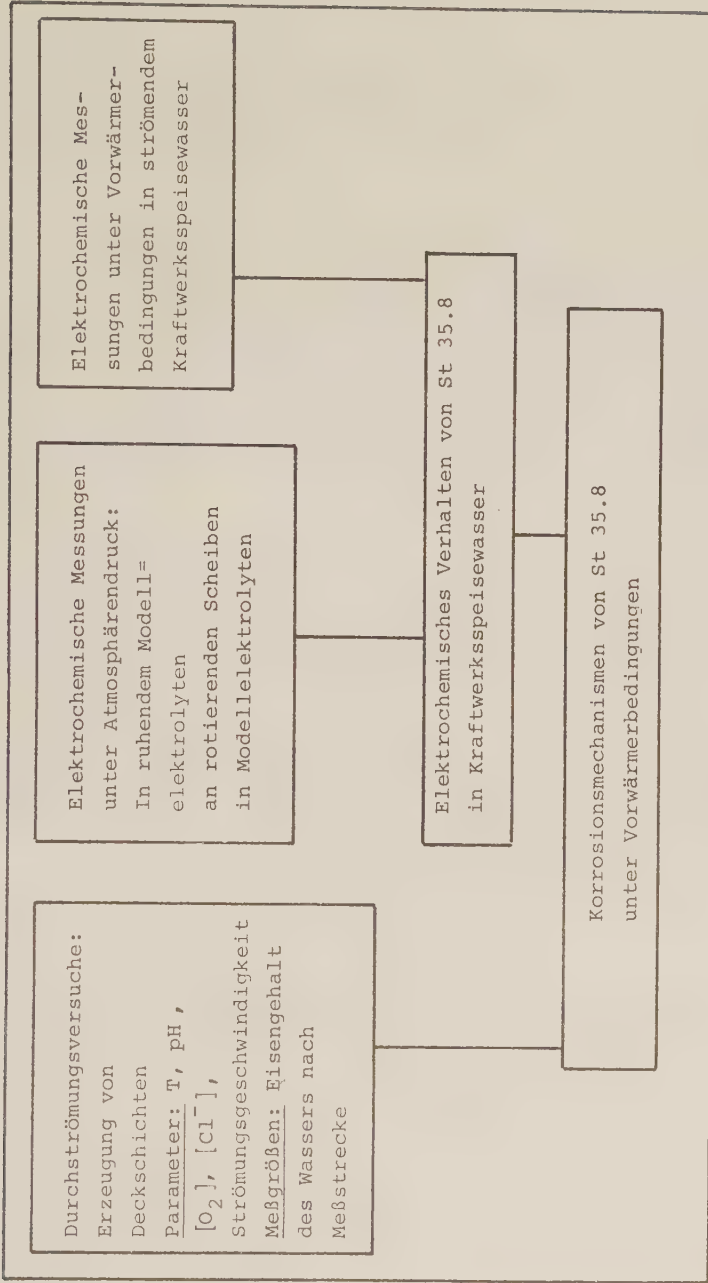


Abb. 6:
Schema zur Vorgehensweise

nach Möglichkeit bis zur Einstellung stationärer Verhältnisse. Die Versuchsparameter sind: Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Salzgehalt. Meßgröße ist dabei die ausgeschwemmte Eisenmenge.

Durch die Ermittlung des elektrochemischen Verhaltens des Rohrwerkstoffes unter simulierten Betriebsbedingungen soll das Verständnis der Kinetik und der Thermodynamik der Deckschichtbildung vertieft werden. Zum Vergleich werden elektrochemische Messungen unter "Normalbedingungen" in gut leitenden Elektrolytlösungen durchgeführt. Schematisch ist die Vorgehensweise zur Aufklärung von Korrosionsmechanismen des Vorwärmerwerkstoffes St 35.8 in Abbildung 6 dargestellt.

5. Experimentelles

5.1 Aufbauten für elektrochemische Messungen in Elektrolytlösungen unter Atmosphärendruck

Alle elektrochemischen Messungen mit elektrischen Außenschaltungen wurden in der üblichen Dreielektrodenmeßanordnung durchgeführt. Die verwendeten Schaltungen, Meßgeräte und Meßzellen werden im folgenden beschrieben.

5.1.1 Elektrochemische Außenschaltungen

Für potentiostatische und potentiokinetische Messungen wurde die im Blockschaltbild (Abbildung 7) gezeigte Anordnung verwendet. Der Stromverlauf bei potentiostatischen Messungen wurde mit einem x/t -Schreiber (Siemens Kompensograph) registriert. Als Potentiostaten wurden Geräte der Firma Jaissle (Jaissle 100 T-B) eingesetzt. Die Steuerung der Sollspannung bei potentiostatischen Messungen erfolgte durch einen Funktionsgenerator (Wenking SMP 69). Der Verlauf von J/U Kurven bei poten-

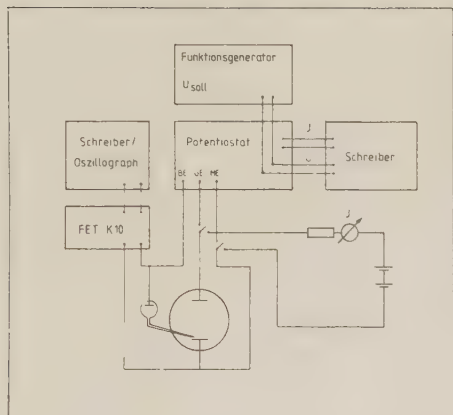


Abb. 7:

Blockschaltbild der Anordnung zur Messung unter potentiostatischen, potentiokinetischen und galvanostatischen Bedingungen

tiokinetischen Messungen wurde mit einem x/y-Schreiber (Hewlett Packart HP 7035 B) aufgezeichnet. Zur Durchführung von Messungen mit konstantem Strom konnte vom potentiostatischen Meßkreis auf einen galvanostatischen Meßkreis umgeschaltet werden. Bei stromkonstanten Messungen wurde der Spannungsverlauf zwischen Meß- und Bezugselektrode über einen vorgeschalteten hochohmigen Meßverstärker entweder auf einen x/t-Schreiber oder bei schnellen Änderungen mit einem Speicheroszillographen (Hewlett Packard HP 141 A) verfolgt.

5.1.2 Elektrochemische Meßzellen für Messungen unter Atmosphärendruck

Elektrochemische Messungen unter Atmosphärendruck wurden in Glaszellen durchgeführt. Die eingesetzten Meßzellen waren über einen Wärmetauscher thermostatisierbar. Im Zulauf des Wärmetauschers war ein Thermometer angebracht. Durch Spülen mit Stickstoff oder Sauerstoff konnten die Lösungen sauerstofffrei beziehungsweise sauerstoffgesättigt werden. Der Spülgasstrom wurde durch den Wärmetauscher geleitet und sorgte für eine langsame Umwälzung des Elektrolyten. Über einen Glashahn am Boden der Gefäße konnten die Meßzellen entleert werden.

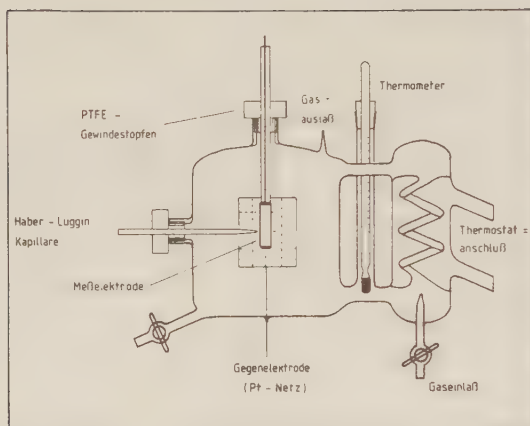


Abb. 8:

Elektrochemische Meßzelle für statische Elektroden

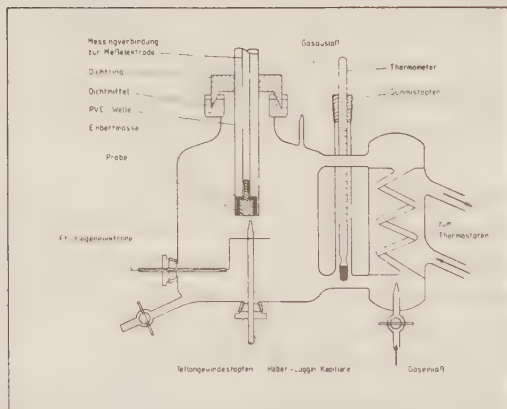


Abb. 9:

Elektrochemische Meßzelle für rotierende Scheibenelektroden

5.1.2.1 Meßzelle für statische Elektroden

Die Meßzelle ist in Abbildung 8 dargestellt. Sie besteht aus einem geschlossenen Glasgefäß mit Durchführungen für die Meßelektrode und die Potentialsonde der Bezugselektrode. Meßelektrode und Gegenelektrode sind konzentrisch angeordnet. Als Gegenelektrode wird ein Platinnetz verwendet, dessen elektrische Zuleitung fest in die Glaswandung eingeschmolzen ist.

Die Meßelektroden waren mit Fähnchen versehene Rohrabchnitte. Als elektrische Zuleitung wurde ein Kupferdraht an die Fähnchen angepunktet und durch ein Glasrohr nach außen geführt. Für ein definiertes Oberflächenmaß der Meßelektrode (z.B. 10 cm^2) wurde durch Abdeckung des Restes mit Epoxidharz gesorgt.

5.1.2.2 Meßzelle für rotierende Scheibenelektroden

Für elektrochemische Untersuchungen an rotierenden Scheiben wurde eine modifizierte Meßzelle (Abbildung 9) in eine bereits an anderer Stelle detailliert beschriebene Apparatur ⁽⁴⁹⁾ eingebaut. Die Meßelektroden wurden spaltfrei mit Epoxidharz in eine Kunststoffhülse eingegossen. Zur Oberflächenvorbehandlung der Meßelektrode wurde eine Schleifschablone verwendet.

5.1.2.3 Probenvorbehandlung

Die Proben wurden mit Schleifpapier (bis Körnung 1200) geschliffen, vor dem Einbau in die Meßzelle mit Trichloräthylen entfettet und gründlich mit destilliertem Wasser abgespült. Im

eingebauten Zustand wurden die Proben bis zum Beginn der eigentlichen Messung kathodisch im Bereich der Wasserstoffentwicklung vorpolarisiert.

5.1.3 Bezugselektroden

Als Bezugselektroden wurden sowohl gesättigte Kalomelelektroden ($E_{\text{Hg}/\text{HgCl}} = +0,242 \text{ V}$ gegen NHE) als auch gesättigte Quecksilbersulfatelektroden ($E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4} = +0,645 \text{ V}$ gegen NHE) verwendet. Quecksilbersulfatelektroden wurden bei der Ermittlung von chloridkonzentrationsabhängigen Lochfraßpotentialen eingesetzt. Alle Elektrodenpotentiale werden auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode bezogen angegeben.

5.1.4 Auswahl eines Hilfselektrolyten

Wegen der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit von reinem Wasser mußte für elektrochemische Messungen ein Hilfselektrolyt gefunden werden. Bei der Auswahl geeigneter Hilfselektrolyte muß jedoch beachtet werden, daß die Ionen dieser Lösungen einen Einfluß auf die Elektrodenkinetik des Eisens ausüben können. So werden z.B. in schwach alkalischen Glykokollpufferlösungen im Aktivbereich des Eisens gegenüber Boratpuffern des gleichen pH-Wertes stark erhöhte Stromdichten gemessen ⁽²⁴⁾. In Phosphatpuffern wird dagegen im gleichen Potentialbereich durch die Ausfällung einer sogar sichtbaren Eisenphosphatschicht die aktive Eisenauflösung behindert ^(50, 51). Für borathaltige Puffer wird die Möglichkeit einer Eisen-Borat-Komplexbildung diskutiert ⁽⁵²⁾. Nach Messungen von Markovac und Cohen ⁽⁵³⁾ in Borsäure/Borax-Puffern wurde aber in der Passivschicht von Eisen nur ein Boranteil von etwa 5 Gew.% festgestellt. Da zudem eine große Zahl von Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten des Eisens im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich in Borsäure-Borat-Puffern bekannt sind, wurde als Hilfselektrolyt ein solcher Puffer gewählt.

5.1.4.1 Herstellung von Hilfselektrolyten

Zur Herstellung der Hilfselektrolyten wurden entsalztes Wasser und analysenreine Chemikalien verwendet. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Eintropfen von Natronlauge in eine gut gerührte Borsäurelösung. Die Pufferwirkung dieser Lösungen beruht auf der Einstellung des Gleichgewichtes der Reaktion nach Gleichung V.1 ⁽¹³⁾.



$$\text{Gl. V.1a} \quad \log \frac{(\text{HB}_4\text{O}_7^-)}{(\text{H}_3\text{BO}_3)^4} = -6,54 + \text{pH}$$

Kontrollen der Pufferwirkung der Lösungen vor und nach elektrochemischen Versuchen ergaben eine sehr gute pH-Konstanz.

5.2 Durchströmungsapparaturen

Für die Durchführung von Rohrdurchströmungsversuchen unter simulierten Vorwärmerbedingungen und definierter Wasserqualität wurden zwei Kreisläufe aufgebaut. Der größere der beiden Kreisläufe erlaubt Versuche unter erhöhtem Druck bis zu Wassertemperaturen von 200°C. In einem kleineren Wasserkreislauf kann eine maximale Wassertemperatur von 80°C erreicht werden.

5.2.1 Durchströmungsapparatur für Versuche bis 200°C

5.2.1.1 Erläuterung der Funktionsweise

Diese Anlage wurde so konzipiert, daß immer nur frisch aufbereitetes Wasser durch die Probenrohre strömte. Die begrenzte Temperaturbeständigkeit der zur kontinuierlichen vollständigen Wiederaufbereitung des umlaufenden Wassers not-

wendigen Ionentauscher gebot die Aufteilung des Kreislaufes in einen druckführenden Hochtemperaturteil und einen drucklosen Niedertemperaturteil. Dadurch wurden zwar auch die Einleitung von Chemikalien sowie die Entnahme von Wasseranalysen gegenüber einem reinen Hochdruckkreislauf erleichtert, jedoch machte dieses Konzept ein aufwendiges Heiz- und Kühlsystem für den druckführenden Teil erforderlich. Die Funktion des Versuchskreislaufes soll anhand des Blockschaltbildes (Abbildung 10) erläutert werden.

Aus dem erhöht aufgestellten Vorratsbehälter wird den jeweiligen Versuchsparametern entsprechend aufbereitetes Wasser dem Ansaugstutzen der Hauptpumpe zugeführt (Abbildung 11). Durch die erhöhte Aufstellung wird ein Vordruck von etwa 0,25 bar erzeugt, um Kavitationen im Pumpenansaugbereich vorzubeugen. Von der Hauptpumpe wird das Wasser in den druckführenden Anlagenteil gefördert. Aufgrund der Verwendung einer Vierzylinder-Kolbenpumpe im Zusammenwirken mit einem nachgeschalteten Pulsationsdämpfer wird ein nahezu glatter Förderstrom erhalten. Im druckführenden Anlagenteil durchläuft das Wasser zunächst einen Rohrbündelwärmetauscher zur Vorwärmung und wird dann durch vier elektrische Heizelemente auf die jeweilige Versuchstemperatur erhitzt. Abbildung 12 zeigt ein elektrisches Heizelement im Schnitt. Die wärmetechnischen Berechnungen für die Auslegung von Wärmetauschern und der Heizelemente wurden mit Hilfe des VDI Wärmeatlas ⁽⁵⁴⁾ durchgeführt. Unmittelbar hinter den Heizelementen ist ein Regelthermoelement eingebaut. Die Versuchstemperatur wird mit einem PID-Regler geregelt, der im schnellen Impulsgruppenbetrieb vier Thyristorsteller ansteuert. Die Regelung wurde so optimiert, daß Temperaturschwankungen an der Meßstrecke nur $\pm 1^{\circ}\text{C}$ betragen. In die Meßstrecke wurden im vorliegenden Fall Rohre aus unlegiertem Stahl eingebaut. Ein Bypass zur Meßstrecke erlaubt Probenwechsel ohne Abschaltung der Apparatur. Im Rücklauf wird nach der Meßstrecke ein Teil der Wärme über den Rohrbündelwärmetauscher zurückgewonnen. Die noch verbleibende

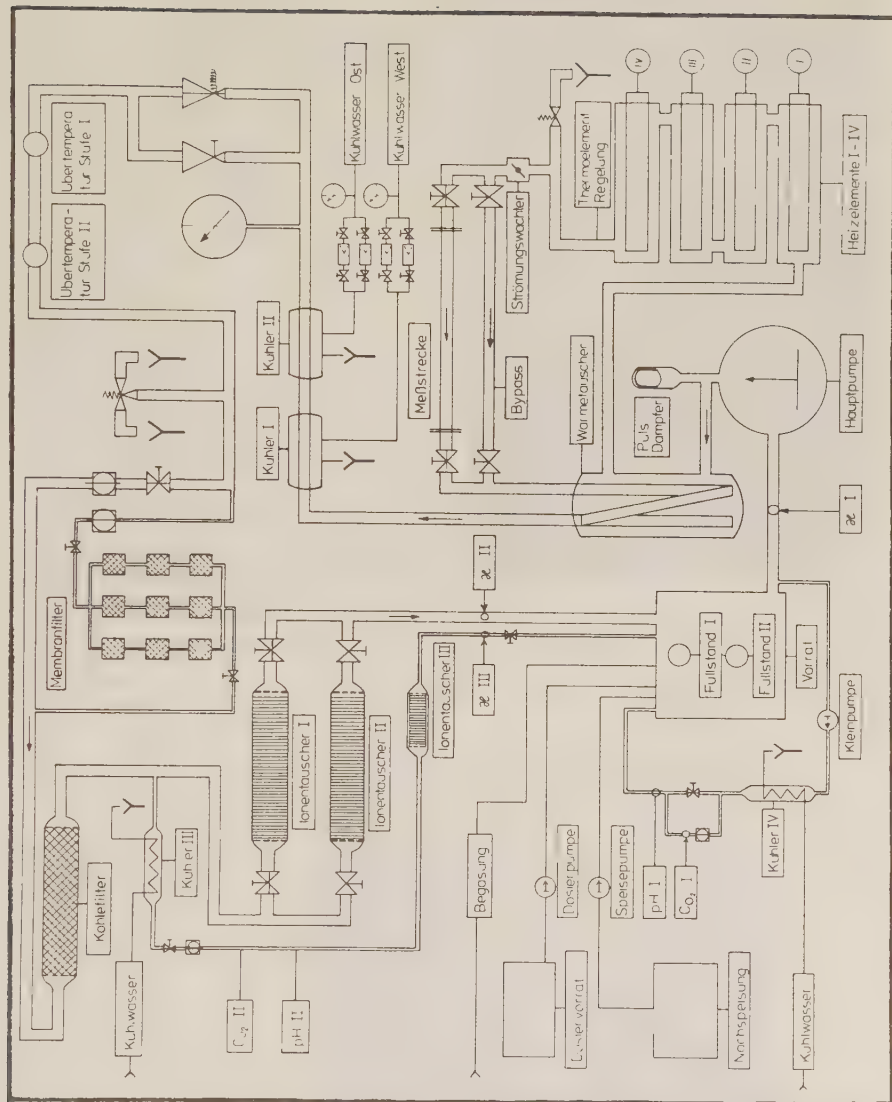


Abb. 10:

Blockschaltbild der Durchströmungsanlage für Versuche bis 200°C

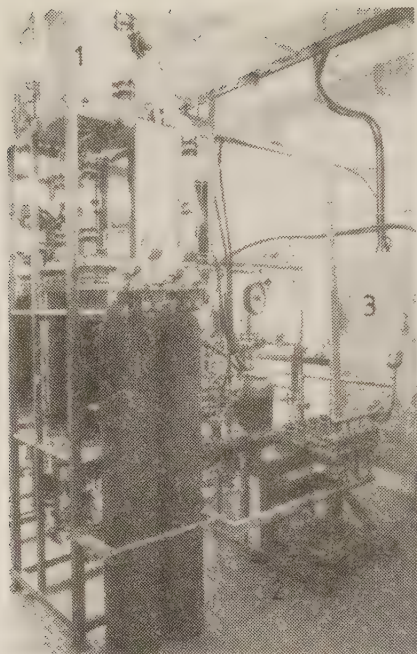


Abb. 11:

Ansicht der Durchströmungs-
apparatur.

1. Vorratsbehälter, 2. Haupt-
pumpe, 3. Erhitzer

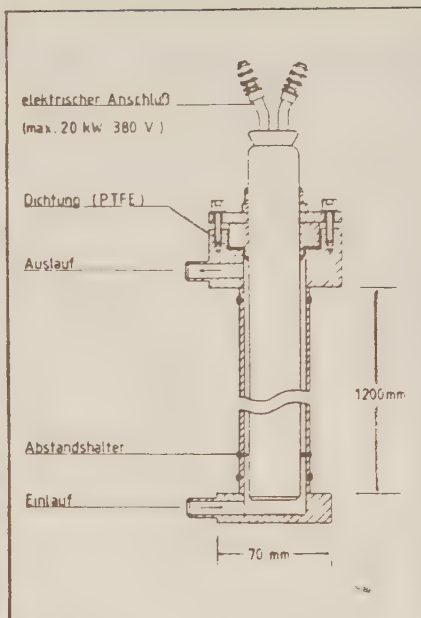


Abb. 12:

Schnitt durch ein Heiz-
element



Abb. 13:

Restwärme wird über zwei Kühler an das hauseigene Kühlsystem abgegeben. Das abgekühlte Wasser wird am Ende des druckführenden Teils mittels zweier Reduzierventile entspannt. Zum langsamen Druckaufbau bei Versuchsbeginn ist ein Handventil eingebaut. Der Druck kann an einem Manometer abgelesen werden. Von einem federbetätigten Ventil wird der Druck konstant gehalten. Bei allen Versuchen wurde ein Wasserdruck von 20 bar eingestellt. Im druckführenden Anlagenteil bestehen alle wasserberührten Teile aus nichtrostendem Stahl (W.St.Nr. 1.4571). Für die drucklose Berohrung wurde überwiegend Glas verwendet. Im drucklosen Anlagenteil wird ein regulierbarer Nebenwasserstrom abgezweigt und über insgesamt neun Membranfilter geleitet. Zur Bestimmung der Wasserdurchflußmengen sind Durchflußmesser eingebaut. Auf den Membranfiltern (Porenweite 0,45 µm) werden die Korrosionsprodukte aus dem Probenrohr zurückgehalten. Die ausgeschwemmte Menge der Korrosionsprodukte wird durch die Analyse der Membranfilter bestimmt. In Kontrollversuchen konnte gezeigt werden, daß das Wasser nach den Filtern tatsächlich eisenfrei war. In der integrierten Wasservollaufbereitungsanlage durchläuft nach der Wiedervereinigung der Wasserströme das gesamte Wasser zuerst einen Aktivkohlefilter. Gelöste Ionen werden dann in zwei wechselweise zuschaltbaren Mischbett-Ionentauschersäulen entfernt. Schließlich fließt vollentsalztes Wasser in den Vorratsbehälter zurück. In Tabelle 3 sind einige technische Daten der Durchströmungsapparatur zusammengefaßt.

Tabelle 3:

Technische Daten der Durchströmungsanlage

Hauptpumpe	maximale Fördermenge 440 l/h
Heizung	maximale Heizleistung 80 KW
Arbeitsdruck	temperaturunabhängig 20 bar
Kühlwasserverbrauch	2 m ³ /h

Erhebliche Schäden an der Anlage könnten durch den Ausfall der Hauptpumpe, durch Kühlwassermangel oder durch Wasserverlust durch Leckagen und Rohrbrüche verursacht werden. Deshalb wurden automatische Sicherheitselemente eingebaut, die im Notfall für die Selbstabschaltung der gefährdeten Anlagenteile sorgen.

5.2.1.2 Überwachungssysteme

Die Wirkung der Ionentauscher wird durch Leitfähigkeitsmessung zwischen den Ionentauschersäulen und dem Vorratsbehälter überwacht. Die Leitfähigkeit des konditionierten Wassers wird vor der Hauptpumpe gemessen. Zur Leitfähigkeitsmessung werden handelsübliche Geräte der Firma Wösthoff eingesetzt. Die Messung des pH-Wertes und des Sauerstoffgehaltes erfolgt kontinuierlich in einem auf 25°C thermostatisierten Meßkreislauf, dessen Umlauf durch eine gasdichte Kleinpumpe erzeugt wird. Für die pH-Messung wird eine Einstabmeßkette (Schott) verwendet ⁽⁵⁵⁾. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ist ein Meßsystem der Firma Orbisphere eingesetzt ⁽⁵⁶⁾. Alle Meßdaten werden auf einem Schreiber registriert. Alle Meßgeräte sowie die elektrischen Regel- und Steuereinrichtungen sind in einem Schaltschrank zusammengefaßt (Abbildung 13).

5.2.1.3 Dosiersysteme für Lösungen und Gase

Die Einstellung des pH-Wertes und des Salzgehaltes erfolgt durch die Einleitung wässriger Lösungen in den Vorratsbehälter mit Hilfe von Peristaltik-Dosierpumpen. Durch Spülen der Vorratsbehälterfüllung mit Stickstoff kann das Wasser im Kreislauf weitgehend von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Der Restsauerstoffgehalt war dann in keinem Fall größer als 5 µg/l. Über eine Kapillare können geringe Mengen gasförmigen Sauerstoffs in den Rücklauf des Meßkreislaufes eingelassen werden.

Bei gleichzeitiger Messung des Sauerstoffgehaltes ist es mit Hilfe zweier Kapillarmanometer möglich, Gasmische so einzustellen, daß eine gewünschte Konzentration an gelöstem Sauerstoff auch über lange Zeit eingehalten wird.

5.2.2 Der Kreislauf für Versuche bis 80°C

Der Kreislauf für Versuche bis 80°C Wassertemperatur (Abbildung 14) besteht überwiegend aus Glas. Mit diesem Kreislauf wurden Vorversuche und Durchströmungsversuche mit chloridhaltigem Wasser durchgeführt. Die Wasserumwälzung wird durch eine Kreiselpumpe erreicht. Der Wasserdurchsatz beträgt maximal 280 l/h. Zur Aufheizung strömt das Wasser durch eine in einem Muffelofen liegende Rohrschlange. Zur Versuchsüberwachung und zur Chemikaliendosierung standen die gleichen Geräte wie für den Hochtemperaturkreislauf zur Verfügung.

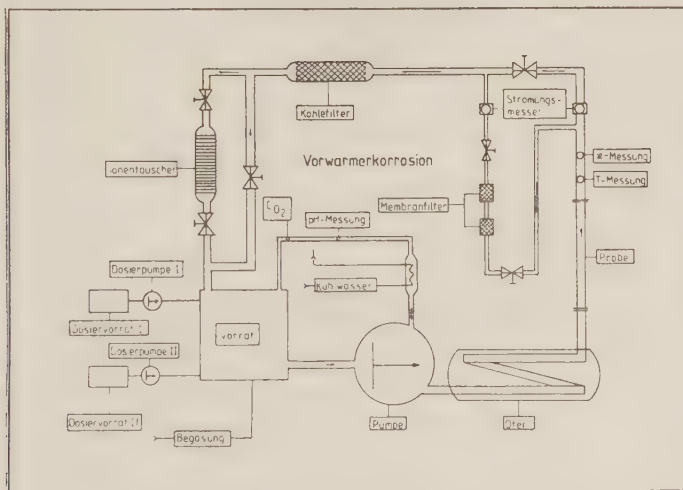


Abb. 14:

Blockschaltbild der Durchströmungsapparatur für Versuche bis 80°C

5.2.3 Probenvorbereitung und Probeneinbau

An vorher abgelängte Rohre wurden an beiden Enden Flansche angeschweißt. Temporärer Korrosionsschutz wurde durch kräftiges Spülen mit Trichloräthylen entfernt. Einige Proben wurden zusätzlich gebeizt und anschließend längere Zeit mit kaltem entsalztem Wasser ausgespült. Beim Einbau in die Durchströmungsapparaturen wurden die Proben durch entsprechend ausgeführte Flanschverbindungen (Abbildung 15) elektrisch von der Apparatur isoliert.

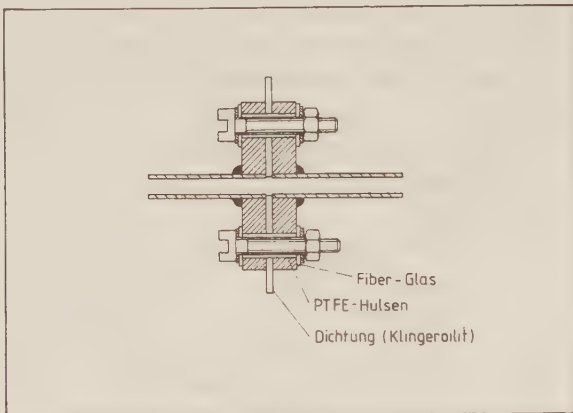


Abb. 15:

Flanschverbindung zum Einbau von elektrisch isolierten Rohrproben in Durchströmungsanlagen

5.2.4 Auswertung von Durchströmungsversuchen

Während eines Durchströmungsversuches wurden in geeigneten Zeitabständen - alle 24 Stunden bei hohem Eisenaustrag, alle 48 Stunden bei geringem Eisenaustrag - die Membranfilter ausgetauscht. Der Eisengehalt des auf den Filtern zurückgehaltenen Materials wurde atomabsorptionsspektroskopisch quantitativ bestimmt (Durchführung der Analysen beim AZT). Aus diesen Analysenwerten $M [g(Fe)]$, den bekannten Zeitabständen zwischen den Membranfilterwechseln $\Delta t_w [h]$ sowie den Versuchskonstanten wie Probenfläche $A [cm^2]$ und Wasserdurchflussmengen $\dot{V} [l/h]$ wurden Eisenausschwemmraten in der Form $\Delta M / m^2 t [g(Fe)/m^2 \cdot 24 h]$ ermittelt.

Gleichung V 1:

$$\frac{\Delta M}{m^2 d} = \frac{M \cdot \dot{V}_G \cdot 24 \cdot 10^4}{\Delta t_w \cdot \dot{V}_F \cdot A}$$

$\dot{V}_G$: Gesamtwasserdurchsatz

$\dot{V}_F$: Filterwasserdurchsatz

Diese einfache Methode darf angewendet werden, da letztlich nur stationäre Werte von Interesse sind.

Nach Beendigung eines Durchströmungsversuches wurde das Probenrohr in Sektionen zerteilt und diese der Länge nach halbiert. Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Morphologie von Belägen auf der Rohrrinnenoberfläche untersucht, sowie an metallographischen Querschliffen senkrecht zur Rohrachse die Belagsdicken ausgemessen. Zur Schichtdickenbestimmung wurden die Schliffe in äthanolischer HNO_3 leicht angeätzt. Für röntgenographische Untersuchungen der Kristallstrukturen von Oxidschichten wurde abgekratztes Belagsmaterial verwendet.

5.3 Elektrochemisches Messen in strömendem Kesselspeisewasser

Die elektrische Leitfähigkeit κ von leicht ammoniakalischem Wasser ($\text{pH} = 8,5$ bei 25°C) wurde in der großen Durchströmungsanlage mit einer druckfesten Leitfähigkeitsmeßzelle (Wösthoff) gemessen. In Abbildung 17 ist die gemessene Leitfähigkeit als

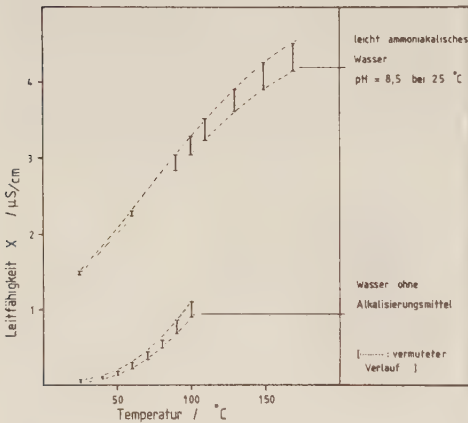


Abb. 17:

In der großen Durchströmungsanlage gemessene Leitfähigkeiten als Funktion der Wassertemperatur

Funktion der Temperatur aufgetragen. In dieser Größenordnung soll die Leitfähigkeit bei neutraler und kombinierter Fahrweise liegen (2, 10). Derart niedrige elektrolytische Leitfähigkeiten stellen aber ein großes experimentelles Hindernis für elektrochemische Messungen dar.

Bei elektrochemischen Polarisationsmessungen wird mit einer geeigneten äußeren Schaltung ein Stromfluß durch den Elektrolyten zwischen Meß- und Gegenelektrode erzwungen. Die normalerweise als Meßgröße verwendete Potentialdifferenz ΔU zwischen Meßelektrode und Bezugselektrode beinhaltet immer einen Ohm'schen Spannungsanteil U_{R_i} . Diese Spannung U_{R_i} ist der aufgetragten Stromdichte i und dem Ohm'schen Widerstand R_Ω des stromdurchflossenen Elektrolyten zwischen der Probenoberfläche

und der Spitze der Bezugselektrodenpotentialsonde proportional. Das Vorzeichen der Spannung U_{Ri} ist gleich dem Vorzeichen der aufgeprägten Stromdichte i . Bei sehr niedriger elektrolytischer Leitfähigkeit kann die Spannung U_{Ri} schon mit geringer Stromdichte i der beherrschende Term der Meßgröße werden.

Durch den richtigen Einsatz einer Potentialsonde (57, 58, 59) ("Haber-Luggin-Kapillare") und durch die Optimierung der Zellengeometrie (60, 57) kann der unerwünschte Spannungsanteil U_{Ri} vermindert werden. Die beste technische Lösung für hydrodynamisch stark beanspruchte Elektroden dürfte eine radialsymmetrische Zellengeometrie darstellen (57). Für diesen Fall kann der Ohm'sche Widerstand R_{Ω} mit Gleichung V 2 berechnet werden, wenn die Leitfähigkeit κ , der Radius r der Meßelektrode und der Abstand a der Potentialsondenspitze von der Elektrodenoberfläche bekannt sind (60).

Gleichung V 2

$$R_{\Omega} = \frac{r}{\kappa} \cdot \ln \frac{r + a}{r}$$

Aus Abbildung 17 entnimmt man z.B. für eine Messung bei 150°C in leicht ammoniakalischem Wasser eine Leitfähigkeit von etwa 4 $\mu\text{S/cm}$. Damit berechnet sich mit Gleichung V 2 für einen Meßelektrodendurchmesser von 12 mm und einem Potentialsondenabstand von 0,5 mm mit einer Stromdichte von 1 A/m^2 der Spannungsanteil U_{Ri} zu 1,225 V.

Für passivierbare Metalle wie Eisen typische N-förmige Stromspannungskurven können nur mit potentiostatischen Meßmethoden vollständig erfaßt werden. Die Regelgröße eines Potentiostaten ist aber die Spannungsdifferenz zwischen Meßelektrode und Bezugselektrode (Ist-Spannung). Daher werden um den Ohm'schen Spannungsanteil "verquetschte" Stromspannungskurven gemessen, wenn dieser unkompensiert in die Regelung des Potentiostaten eingeht. Unbedingt erforderlich ist die Kompensation von U_{Ri}

für die Regelung potentiostatischer Halteversuche, wenn dabei zeitlich veränderliche Ströme auftreten. In der Literatur werden zur laufenden Kompensation während der Messung geeignete Schaltungen beschrieben (61, 62, 63, 64). In den meisten dieser Schaltungen ist der Operationsverstärker des Potentiostaten über weitere Operationsverstärker mit seinem positiven Eingang rückgekoppelt ("positive feed-back"). Stabilitätsanalysen (63, 65) ergeben, daß ein solcher Regelkreis in Schwingung gerät, wenn die rückgekoppelte Spannung 100% von U_{Ri} erreicht. Ohne Gefahr des Überschwingens kann aber 100-prozentige Kompensation von U_{Ri} umso leichter angenähert werden, je niedriger die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist (63).

5.3.1 Die U_{Ri} -Kompensationsschaltung

Das Prinzip der in dieser Arbeit eingesetzten Schaltung ist in Abbildung 18 dargestellt. In die Meßelektrodenleitung ist ein Stromspannungswandler geschaltet, der eine dem von der Meßelektrode abfließenden Strom proportionale Spannung erzeugt. Diese Spannung wird auf den Eingang "Sollspannung fremd" des Potentiostaten (Jaissle 100 T-B) gelegt. Dadurch wird der Operationsverstärker positiv rückgekoppelt. Ein Sollspannungsgenerator für potentiodynamische Messungen kann in Reihe geschaltet werden. Der Aufbau des Stromspannungswandlers ist in Abbildung 19 dargestellt. Der Eingangswiderstand dieses Gerätes wird durch die Stromfolgerschaltung des Verstärkers OP 07 sehr klein. Über den wählbaren Verstärkungsfaktor des nachgeschalteten Leistungsverstärkers 741 kann das Gerät so eingestellt werden, daß die Spannung gegen Masse am Spannungsausgang gleich dem Produkt $i \cdot R_{\Omega}$, also U_{Ri} , wird. Der Verstärkungsfaktor ist mit einem Zehn-Wendel-Potentiometer verstellbar. Zur Einstellung des Stromspannungswandlers können zwei unterschiedliche Verfahren angewendet werden.

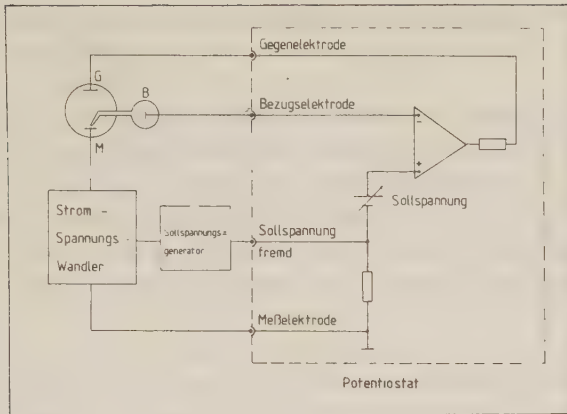


Abb. 18:

Blockschaltbild zur Kompensation des Spannungsanteils U_{Ri}

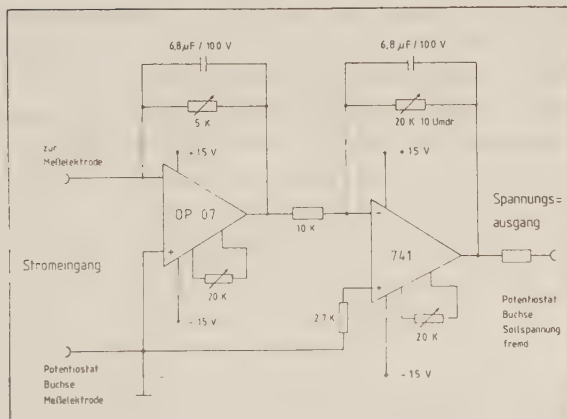


Abb. 19:

Schaltbild des Strom-Spannungs-Wandlers

Verfahren 1:

Der Spannungsanteil U_{Ri} wird vor Beginn einer potentiostatischen Messung mit galvanostatischen Ausschaltmessungen ermittelt. Dabei wird ausgenutzt, daß bei Stromunterbrechung der Spannungsabfall über die elektrochemische Doppelschicht mit einer sehr viel größeren Zeitkonstante behaftet ist, als der Spannungsabfall über den Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten ⁽⁵⁷⁾. Daher können die Spannungsanteile mit einem Oszillographen getrennt werden. Entsprechend wird der Verstärkungsfaktor des Leistungsverstärkers 741 eingestellt.

Verfahren 2:

Hierbei wird ausgenutzt, daß der Regelkreis bei 100-prozentiger Kompensation von U_{Ri} in Schwingung gerät. Zu Beginn einer potentiostatischen Messung wird ein Potential im Bereich der Wasserstoffentwicklung eingestellt. Dann wird der Verstärkungsfaktor des Leistungsverstärkers 741 zunächst langsam erhöht, bis der Zellenstrom zu oszillieren beginnt. Schließlich wird der Verstärkungsfaktor wieder soweit verkleinert, daß gerade keine Oszillation mehr auftritt. Setzt man den nach dem ersten Verfahren ermittelten Wert von U_{Ri} zu 100%, zeigte sich im Vergleich, daß nach dem zweiten Verfahren 85% bis 95% von U_{Ri} kompensiert werden können. Damit ergibt sich für die gleichen Bedingungen wie im obigen Beispiel mit einer Stromdichte von 1 A/m^2 im schlechtesten Fall noch eine Fehlspannung von 0,184 V.

5.3.2 Die elektrochemische Zelle für Messungen in strömendem Kesselspeisewasser

Die Meßzelle wurde so konstruiert, daß sie in den Hochdruckteil der großen Durchströmungsanlage eingebaut werden kann. Für die elektrische Isolation der Meßzelle von den Rohren der Durchströmungsanlage werden ähnliche Flansche verwendet, wie sie zum Einbau von Probenrohren in die Durchströmungsanlage eingesetzt werden (Abbildung 16). Die Meßzelle und die Bezugselektrode stehen unter dem Betriebsdruck der Durchströmungsanlage. Die Außenwandungen des gesamten Zellsystems sind aus dem gleichen Stahl gefertigt wie die Berohrung des Hochdruckteils (1.4571).

Abbildung 20 zeigt einen Schnitt durch die Meßzelle mit angebauter Bezugselektrode. Die Meßelektrode ($\emptyset$ außen = 12 mm) ist zylindersymmetrisch in dem waagrecht liegenden Hüllrohr ($\emptyset$ innen = 18 mm), das zugleich als Gegenelektrode verwendet wird, angeordnet. Das Wasser durchströmt den Ringspalt zwischen Hüllrohr und Meßelektrode. Die Meßelektrode ist zwischen zwei Metallstempeln festgepreßt und von diesen durch Teflonscheiben elektrisch isoliert. Der rechte Stempel kann mit einer Anpreßschraube gegen den festen linken Stempel gedrückt werden. Die Beweglichkeit des rechten Stempels bei gleichzeitiger Druckdichtheit wird durch einen mit dem Hüllrohr verschweißten Metallfaltenbalg erreicht. Durch eine Passung am Ende des Hüllrohres ist der bewegliche Stempel exakt geführt. Zum Einbau einer Meßelektrode wird der rechte Stempel aus dem Hüllrohr herausgezogen.

Als Meßelektroden werden Rohrabsschnitte ($l = 15 \text{ mm}$; $A = 5,65 \text{ cm}^2$) verwendet. Die Meßelektroden sind innen mit einem Gewinde versehen, in das die elektrische Kontaktierung eingeschraubt wird. Die Zuleitung ist durch ein Aluminiumoxidrohr elektrisch isoliert und wird durch das Innere des rechten Stempels über eine druckfeste Konusverschraubung ⁽⁶⁵⁾ nach außen geführt.

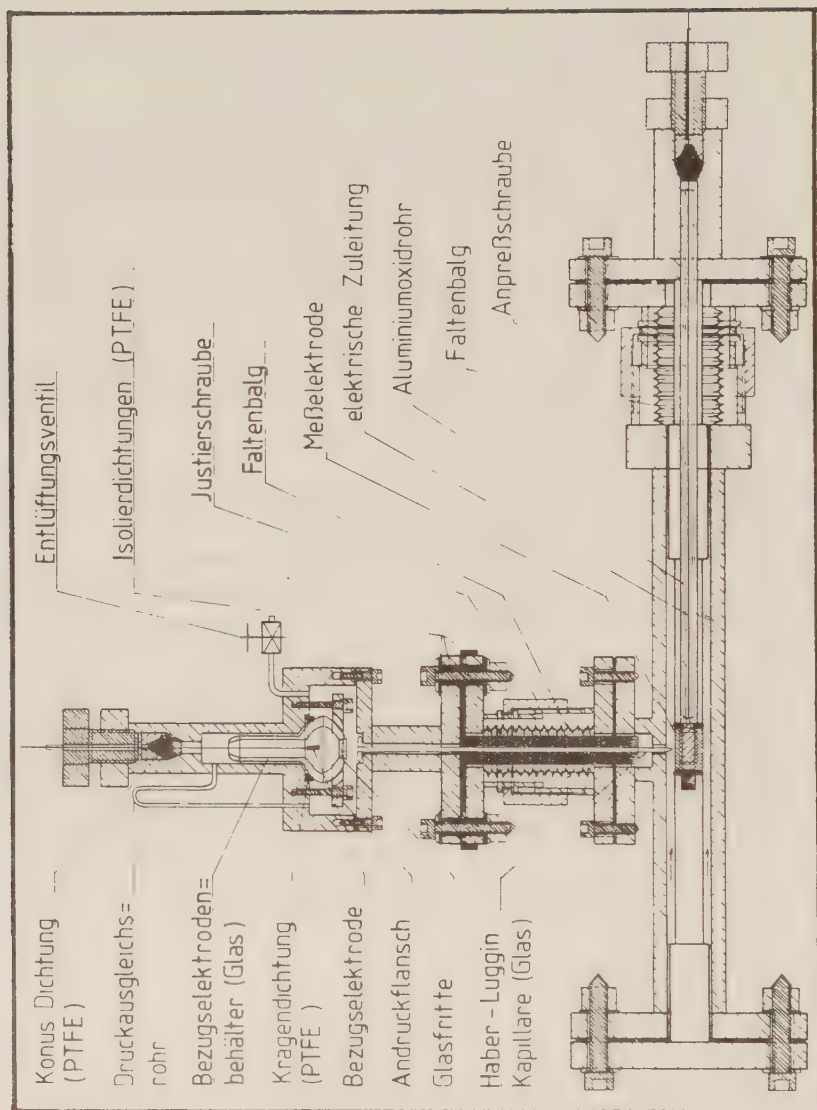


Abb. 20:

Schnitt durch die elektrochemische Meßzelle mit angebautem Bezugselektrodensystem

Der Bezugsselektrodenkörper steht senkrecht auf dem Hüllrohr über der eingebauten Meßelektrode und ist in seiner Längsachse beweglich. Die Beweglichkeit wird durch einen Metallfaltensbalg und eine Justierschraube erreicht. Dadurch ist es möglich, die Spitze der gläsernen Haber-Luggin-Kapillare durch eine schmale Bohrung im Hüllrohr ($\varnothing$ 1,5 mm) an die Oberfläche der Meßelektrode heranzuführen. Durch ein Fenster im Hüllrohr (Abbildung 21) kann der Abstand der Sondenspitze mit einem

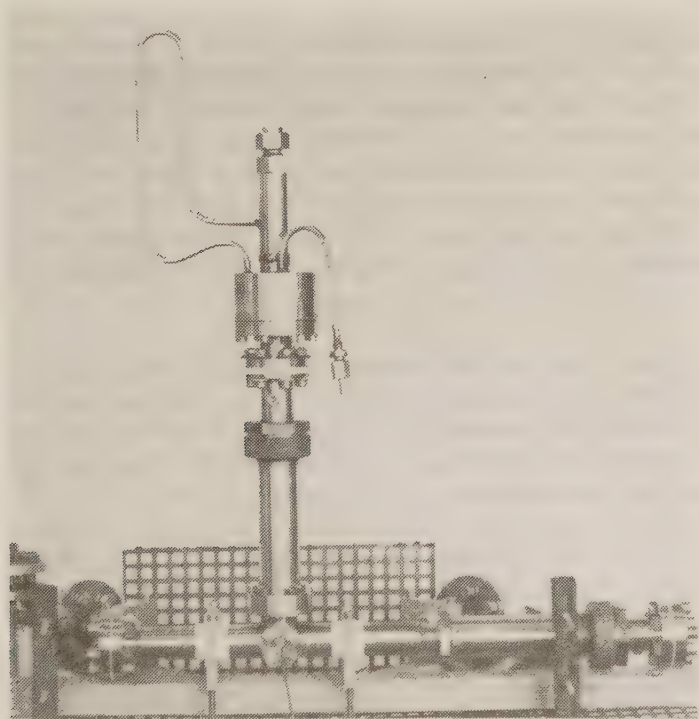


Abb. 21:

Ansicht der druckfesten elektrochemischen Durchflußmeßzelle mit angebautem Bezugsselektrodensystem

Stereomikroskop mit Skalenokular ausgemessen werden. Ausreichende Helligkeit zur Beobachtung der Kapillarenspitze konnte unter Ausnutzung der Lichtleitereigenschaften von Glas von einer durch das Bezugslektrodenystem von oben einstrahlenden starken Lichtquelle erzeugt werden. Damit der Druckausgleich zwischen den Dampfäumen über dem Elektrolyten der Bezugslektrode und über der Wasserfüllung des Elektrodenbehälters nicht über die Glasfritte des Elektrodengefäßes stattfindet, wurde ein Druckausgleichsrohr angebracht. Der stählerne Bezugslektrodenbehälter ist vom Hüllrohr - also von der Gegenelektrode - durch den Einbau von Isolierdichtungen aus Teflon elektrisch isoliert. Als elektrische Verbindung zur Bezugslektrode ist ein Platindraht in einem Glasstab eingeschmolzen. Dieser Glasstab dient als Lichtleiter und wird durch eine druckfeste Konusdichtung aus dem Elektrodenbehälter herausgeführt. Die Temperatur im Bezugslektrodenbereich wird auch bei hohen Temperaturen an der Meßelektrode nicht höher als 40°C. Zur Abschirmung gegen äußere Störfelder kann die gesamte Meßanordnung mit einem Faraday-Käfig umgeben werden.

Das Meßsystem wurde bei Raumtemperatur mit galvanostatischen Ausschaltmessungen überprüft. Dazu wurde eine Edelstahlmeßelektrode eingebaut. Als Elektrolyt wurden "verdünnte" KCl-Lösungen mit bekannten Leitfähigkeiten verwendet. Die Spannung zwischen Meß- und Bezugslektrode wurde gemessen. Mit einem Speicheroszillograph wurde der Spannungsabfall bei Stromunterbrechung ermittelt. Es hat sich dabei die Verwendung eines Platinkontaktes und die einer Prüfspritze zur schnellen und sauberen Stromunterbrechung bewährt. Die Abweichung von theoretisch mit Gleichung V 2 berechneten Werten für $i R_{\Omega}$ und den gemessenen Werten U_{Ri} betrug $\pm 2\%$. Das kann als Nachweis dafür gelten, daß der gesamte Strom zwischen der Gegenelektrode und

der Meßelektrode fließt. Dies ist nur mit ausreichender Isolation der Meßelektrode möglich.

In ruhenden Lösungen kann die elektrische Leitfähigkeit während einer Polarisationsmessung durch die anodische Auflösung von Metall verändert werden. Für eine automatische Kompensation von U_{Ri} werden dann aufwendige Verfahren erforderlich (63, 64). In der hier verwendeten Anordnung ist wegen der schnellen Strömung in der Meßzelle die Versorgung mit stets frischem Wasser gesichert. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch anodische Metallauflösung während der Messung wird daher allenfalls in einem sehr engen Bereich nahe der Oberfläche stattfinden und kann bei genügendem Abstand der Kapillarenspitze von der Meßelektrodenoberfläche vernachlässigt werden. Als in jedem Fall ausreichend ergab sich ein Abstand von 0,5 mm bis 0,7 mm. Ein geringerer Kapillarenabstand als 0,5 mm war auch deswegen ungünstig, weil dann besonders unter der Kapillarenmündung auf der Probenoberfläche Veränderungen sichtbar wurden, deren Ursache sehr wahrscheinlich Verwirbelungen der Wasserströmung waren.

5.3.3 Die Bezugslektrode und ihre Herstellung

Als Bezugslektrode wurde eine Silber/Silberchlorid Elektrode eingesetzt. Elektroden dieses Typs sind gut untersucht (66, 67, 68, 69) und haben sich beim Einsatz unter höheren Temperaturen und Drücken bewährt (70, 71, 72, 73). Die Herstellung der Elektrode erfolgte auf thermischem Wege nach einem bei Gmelin (74) angegebenen Verfahren. Danach wird eine Platinspirale mit einer Paste aus 90% Ag_2O und 10% $AgClO_3$ überzogen und 7 min lang auf 650°C erhitzt, wobei Ag_2O zu Silber reduziert wird und durch thermische Zersetzung des $AgClO_3$ $AgCl$ entsteht. Als Elektrolyt wurden 2 ml 0,1 m KCl -Lösung in das Elektrodengefäß gefüllt.

5.3.3.1 Das Potential der Bezugsselektrode

Das Potential einer wie in Kap. 4.3.3 hergestellten Bezugsselektrode beträgt bei Raumtemperatur $+0,04 \text{ V}$ ⁽⁷⁵⁾ gegen eine gesättigte Kalomelelektrode, entsprechend $+0,29 \text{ V}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode. Die Potentialeinstellung wurde hier jeweils vor dem Einbau in den Elektrodenbehälter überprüft. Nach dem Einbau wurde eine mit der Zeit abklingende Potentialdrift beobachtet. Sie betrug innerhalb der ersten 48 h etwa $+0,035 \text{ V}$. Diese Potentialdrift ist auf die Verdünnung der KCl-Lösung im Elektrolytgefäß zurückzuführen. So betrug die Elektrolytmenge im Elektrodengefäß nach einer Woche 7 bis 8 ml. Dementsprechend wurden nach dem Ausbau der Elektroden $+0,08 \text{ V}$ bis $+0,09 \text{ V}$ gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen.

Durch die Bauweise überschreitet die Temperatur an der Bezugsselektrode 40°C nicht. Der Temperaturunterschied zwischen Meßselektrode und Bezugsselektrode beträgt daher oft mehr als 100°C . Dadurch kann eine Potentialdifferenz zwischen heißem (positiver) und kaltem (negativer) Teil der Potentialsonde entstehen ^(68, 76). Der Betrag dieser Potentialdifferenz (im Englischen mit "thermal liquid junction potential" - $\Delta\phi_{\text{TLJP}}$ - bezeichnet ⁽⁶⁸⁾) ist aber nahezu gleich der Größe der durch die Lösungsverdünnung hervorgerufenen Potentialdrift (Abbildung 22).

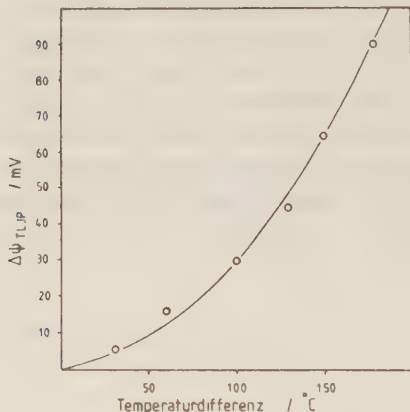


Abb. 22:

Potentialdifferenz zwischen heißem und kaltem Ende einer Flüssigkeitssäule als Funktion des Temperaturunterschiedes nach ⁽⁶⁸⁾

Dadurch wird sich der Einfluß beider Effekte auf die meßbare Potentialdifferenz zwischen Meß- und Bezugselektrode weitgehend aufheben. Es dürfte deshalb hinreichend genau sein, wenn im folgenden bei der Umrechnung von Elektrodenpotentialen bei erhöhter Temperatur, die mit dieser Bezugselektrodenanordnung ermittelt wurde, auf Potentiale, die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen sind, ein Wert von +0,3 V eingesetzt wird.

5.4 Der untersuchte Werkstoff

Als Probenwerkstoff wurde ein warmfester Stahl mit der DIN-Bezeichnung St 35.8 (DIN-17175) und der Werkstoff-Nr. 1.0305 ausgewählt. Dies ist ein typischer Werkstoff für den Einsatz als Vorwärmerberohrung im Kesselbau. Rohre aus St 35.8 finden aber auch im Apparatebau und in der erdölverarbeitenden Industrie Verwendung. Tabelle 3 enthält die chemische Zusammensetzung des Versuchswerkstoffes.

Tabelle 3:

Chemische Zusammensetzung des Versuchswerkstoffes (Analyse AZT)

Elemente	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	V	P/S
%	0,09	0,19	0,60	0,09	0,03	0,07	0,22	<0,01	<0,01

Für die Durchströmungsversuche wurden nahtlos gezogene Rohre verwendet. Abbildung 23 zeigt die Strukturierung der Innenoberfläche eines Rohres nach Entfernung des temporären Korrosionsschutzes, Abbildung 23a einen Querschliff senkrecht zur Rohrachse.

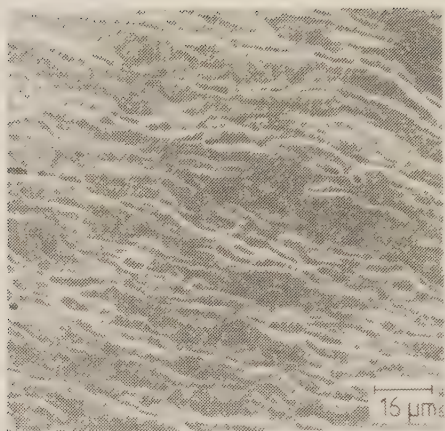


Abb. 23:

Struktur der Rohrinnenoberfläche im
Anlieferungszustand nach Entfernung des
temporären Korrosionsschutzes

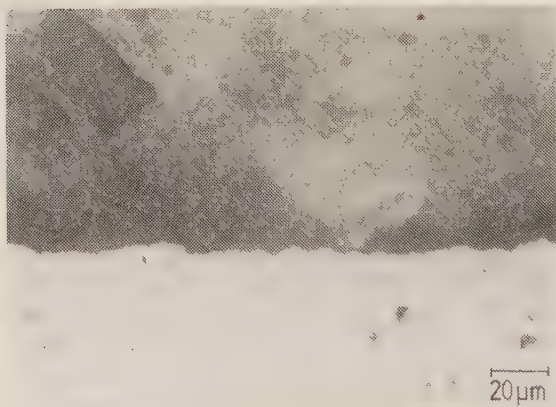


Abb. 23a:

Querschliff senkrecht zur Rohrachse
(leicht geätzt)

6. Versuchsergebnisse und Diskussion

6.1 Ergebnisse elektrochemischer Messungen in Boratpufferlösungen

In Abbildung 24 sind nach 24 h Polarisationszeit nahezu stationäre Stromspannungskurven von statischen Elektroden in durch den Gasstrom schwach bewegten Lösungen für verschiedene pH-Werte eingezeichnet. Für jeden Meßpunkt wurde eine neue Elektrode und frischer Elektrolyt verwendet. Der Stromspannungsverlauf bei pH 8,5 ist praktisch identisch mit dem aus Messungen von Nagayama und Cohen ⁽¹⁶⁾ (siehe Abb. 2)

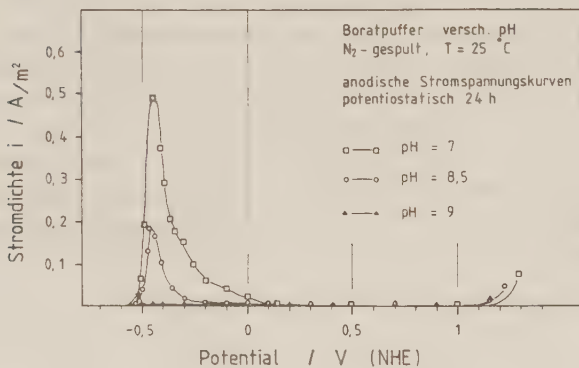


Abb. 24:

Quasistationäre Stromspannungskurven von Elektroden aus unlegiertem Stahl bei verschiedenen pH-Werten

Mit steigendem pH-Wert nimmt die Stromdichte im Potentialbereich unvollständiger Passivität stark ab. Bei pH 9 blieben die Elektroden im gesamten Potentialbereich zwischen beginnender Wasserstoffabscheidung und anodischer Sauerstoffentwicklung metallisch blank. In neutralen Pufferlösungen traten dagegen farbliche Veränderungen der Probenoberflächen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential auf. Nach 24 h Meßzeit waren die Proben im Bereich des Stromdichtemaximums schwarz, im Potentialbereich fallender Stromdichten zwischen -0,35 V und -0,2 V matt, zwischen -0,2 V und 0 V manchmal goldfarben und bei positiveren Potentialen immer metallisch blank. Nach Messungen im Potentialbereich zwischen -0,5 und 0 V in neutralen Lösungen enthielt der Elektrolyt zweiwertig gelöstes Eisen.

Das außenstromlos gemessene freie Korrosionspotential stellt sich mit Stickstoffspülung in diesen Lösungen bei allen gemessenen pH-Werten zwischen -0,5 V und -0,56 V ein. In sauerstoffgespülten neutralen Lösungen stellte sich dagegen das freie Korrosionspotential bei +0,15 V ein und fiel bei pH-Erhöhung mit etwa 0,06 V/pH (Abbildung 25). In luftgespülten neutralen Lösungen schwankte die Einstellung des freien Korrosionspotentials zwischen -0,2 und -0,4 V.

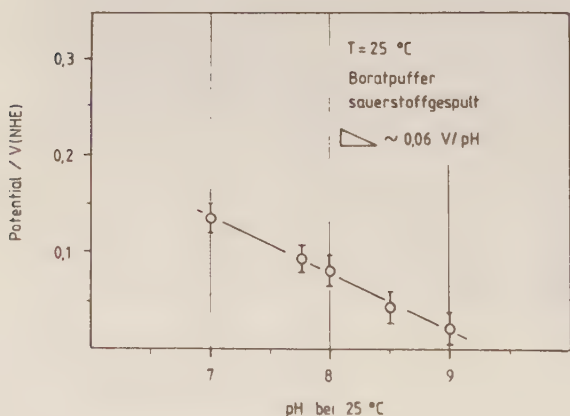


Abb. 25:

Lage des freien Korrosionspotentials
in sauerstoffgespülten Boratpuffer-
lösungen

Potentiokinetisch an statischen Elektroden in ruhenden stickstoffgespülten neutralen Lösungen in anodische Richtung durchlaufene Stromspannungskurven wiesen in der Regel ein zusätzliches, instationäres Stromdichtemaximum bei 0 V auf. Im gleichen Potentialbereich wurden in der rücklaufenden Stromspannungskurve kathodische Reduktionsströme registriert (Abbildung 26).

Zur Ermittlung des Einflusses der Elektrolytbewegung auf das Elektrodenverhalten wurden potentiokinetische Messungen an rotierenden Scheiben durchgeführt. Im Potentialbereich des ersten Maximums stieg die Stromdichte mit zunehmender Umdrehungsgeschwindigkeit (Abbildung 27). Bei Auftragung der maximalen Stromdichten über der Wurzel aus der Umdrehungszahl ergibt sich annähernd eine Gerade (Abbildung 28). Sowohl die maximale Stromdichte als auch deren Potentiallage waren vom pH-Wert der Lösung abhängig (Abbildung 29). Die Verschiebung der Potentiallagen mit dem pH-Wert ist nicht linear (Abbildung 30).

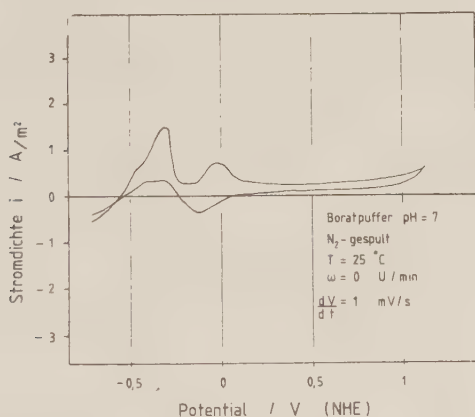


Abb. 26:

Potentiokinetische Stromspannungskurve
an einer statischen Elektrode

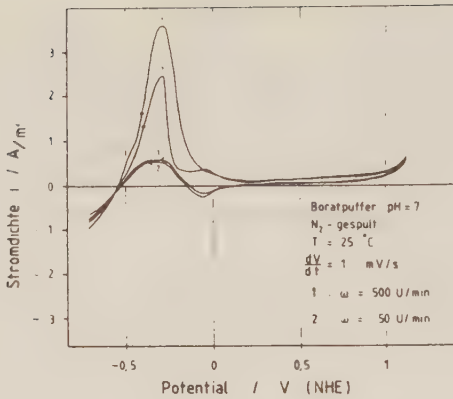


Abb. 27:

Potentiokinetische Stromspannungskurven an rotierenden Scheiben (Variation der Umdrehungszahl ω)

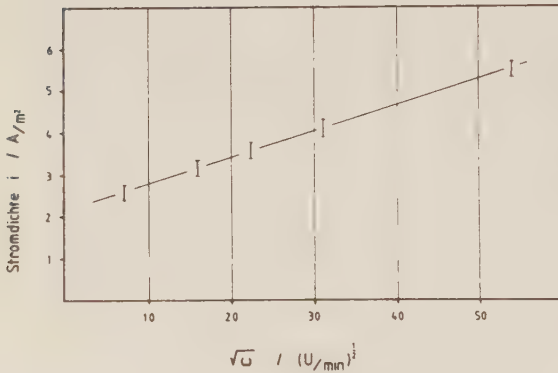


Abb. 28:

Maximale Stromdichte als Funktion der Umdrehungszahl ω

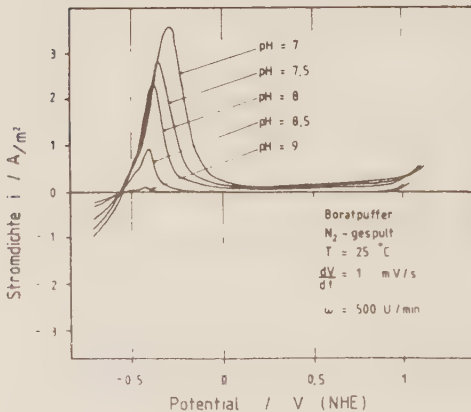


Abb. 29:

Mit steigendem pH-Wert abnehmende maximale Stromdichte (gemessen an rotierenden Scheiben)

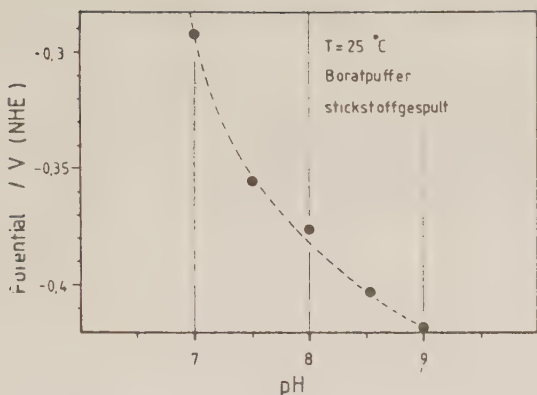


Abb. 30:

pH-Abhängigkeit der Potentiallage
des Stromdichtemaximums

Das an statischen Elektroden in neutralen Lösungen beobachtete zweite Maximum trat bei einmaligem Durchlaufen der Stromspannungskurve mit zunehmender Umdrehungszahl immer weniger in Erscheinung. Bei mehrmaliger zyklischer Polarisation von rotierenden Scheiben wurde eine Schar von Stromspannungskurven erhalten. Die Stromspannungskurven wurden nach mehreren Umläufen stationär (Abbildung 31). Bei diesem Versuch begann nach dem neunten Umlauf die Ausbildung eines Stromdichtemaximums bei 0 V. Die Zahl der Zyklen bis zum Erscheinen dieses Maximums erwies sich als abhängig vom Elektrolytvolumen.

In Abbildung 32 sind zeitliche Verläufe des Elektrodenpotentials bei galvanostatischer kathodischer Polarisation mit einer Stromdichte von $-0,1 \text{ A/m}^2$ nach unterschiedlicher potentiostatischer Vorpolarisation dargestellt.

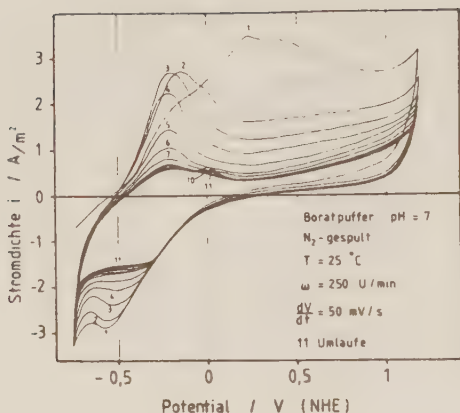


Abb. 31:

Stromspannungsverhalten bei mehrmaliger zyklischer Polarisation

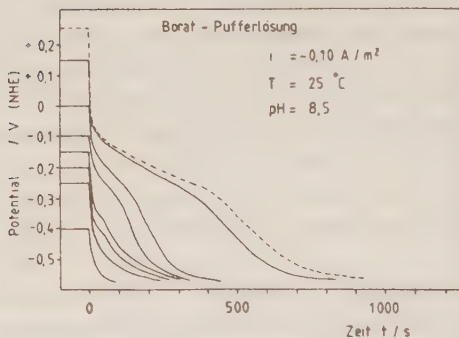


Abb. 32:

Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei galvanostatischer kathodischer Polarisation nach unterschiedlicher Vorpolarisation

Potentiostatisch wurde den Proben nach einstündiger Vorpolarisation bei $-0,75$ V ein Potential zwischen $-0,4$ V und $+0,25$ V aufgeprägt. Dabei fiel die Stromdichte rasch ab, bis schon nach etwa einer Stunde nahezu stationäre Werte erreicht waren. Dann wurde auf einen galvanostatischen Meßkreis umgeschaltet und den Proben ein konstanter kathodischer Strom aufgeprägt. Der Potentialzeitverlauf gleicht für Proben, die zwischen $+0,25$ V und $-0,25$ V anodisch vorpolarisiert wurden dem, der für die Reduktion von an Platin abgeschiedenem γ -FeOOH gefunden wurde ⁽⁷⁷⁾. Nach anodischer Vorpolarisation bei negativeren Potentialen fällt das Elektrodenpotential rasch in den Bereich möglicher Wasserstoffentwicklung, ohne dabei eine weitere Potentialstufe zu durchlaufen.

6.1.1 Diskussion der elektrochemischen Messungen in Boratpufferlösungen

Die Einstellung des freien Korrosionspotentials in sauerstoffgesättigtem neutralem oder schwach alkalischem Elektrolyten erfolgt immer sehr nahe bei dem Gleichgewichtspotential der Reaktion III 5 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Nachdem die Proben einerseits in den sauerstoffgespülten Lösungen völlig blank und unangegriffen bleiben, und andererseits durch das Gleichgewichtspotential $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ der Übergang von unvollständiger zu vollständiger Passivität markiert wird, sind die Elektroden aus unlegiertem Stahl in sauerstoffgespülten Boratpuffern offenbar gerade vollständig passiv. Das bedeutet, daß die Sauerstoffreduktion am Passivoxid erst bei einer Überspannung von einigen hundert Millivolt genügend Strom liefert, um den Passivstrom zu kompensieren. Die Ursache für diese hohe Überspannung liegt sehr wahrscheinlich bei den Halbleitereigenschaften des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Durch die Halbleitereigenschaften kann der Elektronendurchtritt am $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gegenüber dem gut elektronenleitenden Magnetit stark gehemmt sein ^(78, 79, 80, 81, 82). In stickstoffgespülten und auch in nur wenig Sauerstoff enthaltenden Lösungen stellt sich dagegen das freie Korrosions-

potential im Potentialbereich unvollständiger Passivität ein. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ⁽⁸⁴⁾. Es liegt auch hier ein Fall der Sauerstoffkorrosion vor, das heißt, die Reduktion des gelösten Sauerstoffs ist die entscheidende kathodische Teilreaktion ⁽²⁾. Im Potentialbereich unvollständiger Passivität geht aber trotz der oxidischen Deckschicht noch merklich zweiwertiges Eisen in Lösung. Gegenüber Eisen-II-freien Lösungen, wie im Falle der Versuche in sauerstoffgesättigten Boratpuffern, führt das zu einer Komplikation der Verhältnisse, weil aus Eisen-II-haltigen Lösungen Abscheidungsreaktionen stattfinden, die den Aufbau der Deckschicht beeinflussen.

Die potentialunabhängige Ausfällung von festem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erscheint unter den gegebenen Umständen als unwahrscheinlich, da sie nach Gleichung III 7a bei pH 8,5 eine FeOH^+ -Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l erfordert. Dagegen ist im gesamten interessierenden Potentialbereich zwischen -0,56 V und dem Beginn vollständiger Passivität nach thermodynamischen Daten ⁽¹²⁾ die Abscheidung von Magnetit aus Lösungen mit geringerer FeOH -Konzentration möglich.

Aufgrund der Potentiallagen der Stromdichtemaxima von potentiokinetisch ermittelten Stromspannungskurven ist dort zunächst die Abscheidung von Magnetit (nach Gleichung III 8) und bei positiverem Potential die Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$ nach Gleichung III 9 zu erwarten. Es ist anzumerken, daß beide Abscheidungsreaktionen positive Ströme liefern. Damit ist der Verlauf instationärer Stromspannungskurven wie folgt zu deuten.

Ausgehend von einer blanken Elektrode bei ausreichend ($< -0,7$ V) kathodischem Potential in zunächst Eisen-II-freier Lösung wird bei Polarisation in anodische Richtung der Eisenauflösungsstrom solange ansteigen, bis die FeOH^+ -Sättigungskonzentration für die Magnetitabscheidung an der Oberfläche erreicht ist. Im weiteren Verlauf der Stromspannungskurve wird die Eisenauflö-

sung durch eine sich verdickende Magnetitschicht zunehmend unterdrückt.

Dem Erreichen der FeOH^+ -Sättigungskonzentration zur Magnetitbildung an der Oberfläche wirkt jedoch der Abtransport von FeOH^+ in das Eisen-II-freie Innere der Lösung entgegen. Der Abtransport von FeOH^+ durch Diffusion von der Probenoberfläche in das Lösungsinne kann mit der eindimensionalen Form des Fick'schen Gesetzes (Gleichung VI 1) beschrieben werden.

$$\text{Gleichung VI 1: } J = -AD \frac{\Delta C}{\delta}$$

Dabei bedeuten: D = Diffusionskoeffizient von FeOH^+ ; ΔC = Konzentrationsgradient von FeOH^+ über die Diffusionsgrenschicht; δ = Diffusionsgrenschichtdicke; J = Teilchenstrom.

Wenn in genügend großen Elektrolytgefäßen das Lösungsinne lange genug Eisen-II-frei bleibt, wird der Abtransport in der Hauptsache von der Diffusionsgrenschichtdicke δ und der FeOH^+ -Konzentration an der Oberfläche abhängen.

An rotierenden Scheiben ist die Diffusionsgrenschichtdicke δ indirekt proportional zur Wurzel aus der Umdrehungszahl ω ⁽⁸³⁾. Der Teilchenstrom J ist also proportional zu $\sqrt{\omega}$. Das bedeutet, daß bei Erhöhung der Umdrehungszahl der Scheibenelektrode der Abtransport von FeOH^+ proportional zu $\sqrt{\omega}$ zunimmt. Bis die zur Magnetitabscheidung notwendige FeOH^+ -Konzentration an der Oberfläche erreicht wird, muß deshalb auch der Eisenauflösungsstrom proportional zu $\sqrt{\omega}$ ansteigen.

Da andererseits die FeOH^+ -Gleichgewichtskonzentration für die Magnetitabscheidung nach Gleichung III 8a mit sinkendem pH ansteigt, ist an der Oberfläche zur Magnetitabscheidung eine umso höhere FeOH^+ -Konzentration erforderlich, je niedriger der pH-Wert ist. Unter konstanten Strömungsverhältnissen und solange das Lösungsinne Eisen-II-frei bleibt, wird deshalb

bei pH-Erniedrigung der FeOH^+ -Konzentrationsgradient über die Diffusionsgrenzschicht vergrößert. Ein größerer Konzentrationsgradient beschleunigt aber den Abtransport von FeOH^+ ins Lösungsinnere. Das kann letztlich dazu führen, daß die Potentiallagen der Stromdichtemaxima so vom pH-Wert der Lösung abhängen, wie im Experiment gefunden wurde (Abbildung 30).

Die Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$ ist schließlich erst möglich, wenn die Eisen-II-Konzentration in der Lösung hoch genug ist. Bei der Aufnahme von zyklischen Stromspannungskurven an rotierenden Scheiben kann der Elektrolyt insbesondere durch die Reduktion von dreiwertigem Oxid während des Rücklaufs der Stromspannungskurve angereichert werden. Daher tritt bei schnellen zyklischen Stromspannungskurven einer rotierenden Stahlscheibe in zunächst Eisen-II-freiem Boratpuffer das zweite, durch die Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$ hervorgerufene Maximum, erst nach mehreren Umläufen auf (Abbildung 31).

Die Reduktion des bei Potentialen $> -0,25$ V gebildeten dreiwertigen Oxids zu zweiwertigem Eisen gelingt mit sehr kleiner Überspannung ⁽²⁵⁾. Deshalb wird sich unter schwacher galvanostatischer kathodischer Belastung das Elektrodenpotential nahe dem Gleichgewichtspotential der Reduktionsreaktion einstellen. Geht man davon aus, daß $\gamma\text{-FeOOH}$ reduktiv überwiegend zu FeOH^+ aufgelöst wird, dann berechnet man mit Gleichung III 9a aus den Anfangswerten der Potentialstufen in Abbildung 32 nach potentiostatischer Vorpolarisation bei $+0,15$ V die FeOH^+ -Konzentration der Lösung zu $3,1 \cdot 10^{-7}$ mol/l und zu 10^{-5} mol/l nach Vorpolarisation bei $-0,1$ V. Nach Cohen ⁽¹⁶⁾ ist zur Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$ eine FeOH^+ -Konzentration zwischen 10^{-6} und 10^{-7} mol/l erforderlich. Durch die fortlaufende Auflösung von $\gamma\text{-FeOOH}$ im galvanostatischen Versuch steigt die Konzentration des zweiwertigen Eisens in der Lösung; dadurch fällt das Elektrodenpotential zu immer negativeren Werten, weil das Gleichgewichtspotential der Reaktion III 9 von der FeOH^+ -Konzentration der Lösung abhängt.

6.2 Potential-pH-Gleichgewichtsdiagramme für erhöhte Temperaturen

Aufgrund der Ergebnisse aus den vorangehenden elektrochemischen Messungen in Boratpufferlösungen sind in den Potential-pH-Diagrammen für Raumtemperatur (Abbildung 33) und für zwei höhere Temperaturen (Abbildungen 34 und 35) die Reaktionsgleichgewichte $\text{FeOH}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Gleichung III 8, Linie 51) und $\text{FeOH}^+/\gamma\text{-FeOOH}$ (Gleichung III 9, Linie 42) berücksichtigt. Die thermodynamischen Daten für Raumtemperatur wurden von Misawa (12) übernommen. Die Gleichgewichtsdaten für höhere Temperaturen wurden aus der Literatur entnommen oder aus thermodynamischen Daten für Raumtemperatur berechnet (Tabellen 4 und 5, siehe auch Anhang 1). Zur Berechnung der Gleichgewichtspotentiale von γ -Modifikationen bei höherer Temperatur sind keine Daten bekannt. Versuchsweise wurde daher für die Abschätzung des Gleichgewichtspotentials der Reaktion 42 ($\text{FeOH}^+/\gamma\text{-FeOOH}$) bei erhöhter Temperatur die für die Reaktion 51 ($\text{FeOH}^+/\text{Fe}_3\text{O}_4$) berechnete Temperaturabhängigkeit eingesetzt. Ebenso wurde für das Gleichgewichtspotential der Reaktion $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei erhöhten Temperaturen verfahren. Die mit dieser Annahme erhaltenen Gleichgewichtslinien sind in den Abbildungen 34 und 35 gestrichelt eingezeichnet.

Beim Lesen der Potential-pH-Diagramme muß der der jeweiligen Temperatur entsprechende pH-Wert ($\text{pH}_{(T)}$) eingesetzt werden. Der pH-Wert als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 36 für reines Wasser (85), für leicht ammoniakalisches Wasser (86) und für sehr verdünnte Natronlauge aufgetragen. Dabei ist angenommen, daß der Dissoziationsgrad der Natronlauge durch die Temperaturerhöhung nicht beeinflußt wird.

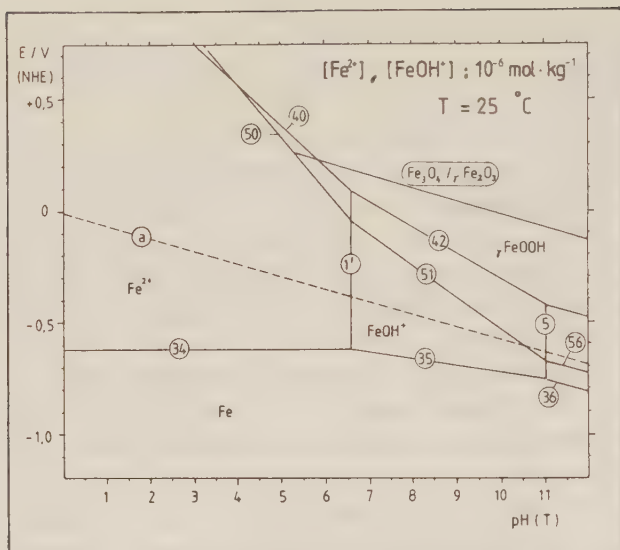


Abb. 33:

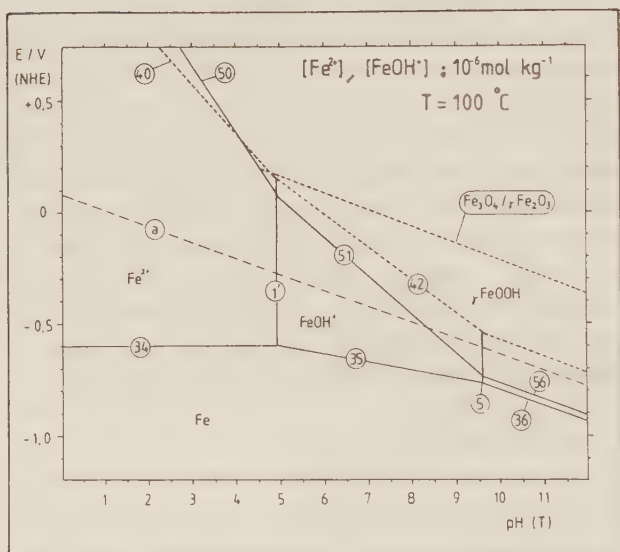


Abb. 34:

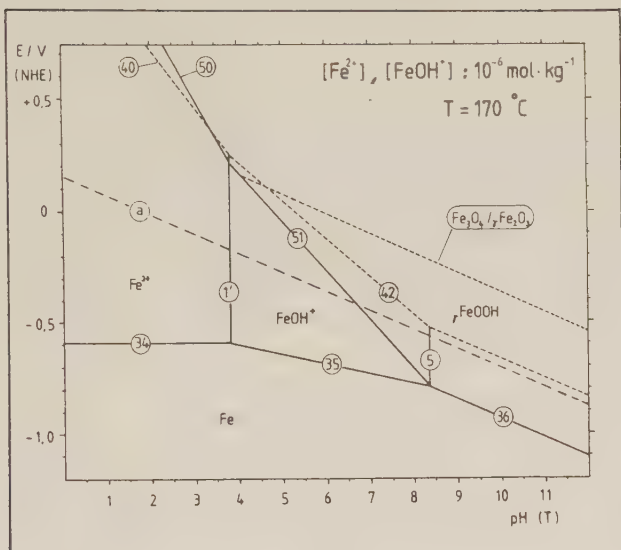


Abb. 35:

Abbildungen 33, 34, 35:

Potential-pH-Diagramme für die festen Phasen Fe, Fe(OH)₂, Fe₃O₄, γ-FeOOH bei verschiedenen Temperaturen

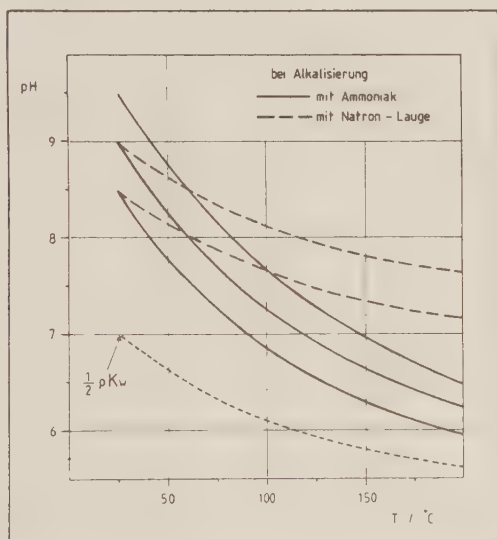


Abb. 36:

Verlauf des pH-Wertes bei Erhöhung der Temperatur von reinem Wasser nach (85), von ammoniakalischem

6.3 Ergebnisse elektrochemischer Messungen in strömendem heißen Kesselspeisewasser

Alle elektrochemischen Messungen in strömendem heißem Kesselspeisewasser wurden mit der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Anordnung durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Meßzelle betrug in der Regel 0,8 m/s. Bei der Ermittlung von Stromspannungskurven wurde die in Kapitel 5.3.1 beschriebene Schaltung zur Kompensation von U_{Ri} eingesetzt. Im Falle galvanostatischer Messungen wurde U_{Ri} mit Ausschaltmessungen ermittelt und rechnerisch abgezogen.

6.3.1 Ermittlung des freien Korrosionspotentials

Abbildung 37 zeigt die in der Durchströmungszelle gemessenen Werte des freien Korrosionspotentials von Elektroden aus unlegiertem Stahl.

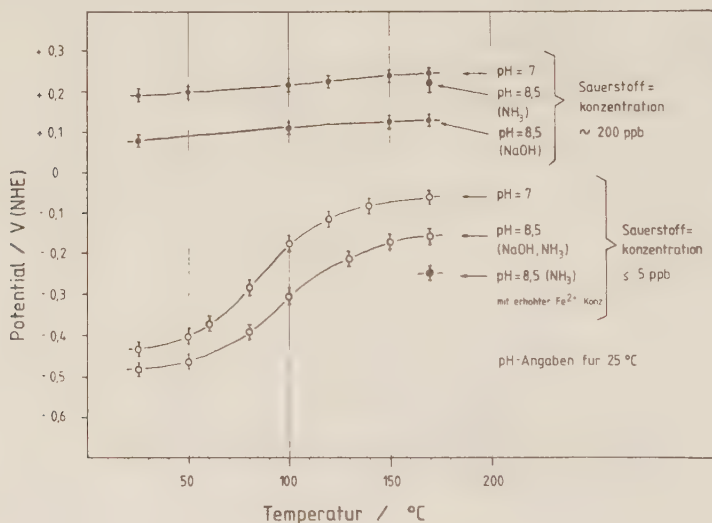


Abb. 37:

Das freie Korrosionspotential von unlegierten Stahlelektroden in der Durchströmungsmeßzelle (jeweils nach 48 h, Strömungsgeschwindigkeit 0,8 m/s).

Jeder Meßpunkt in Abbildung 37 wurde mit einer neuen Elektrode ermittelt.

In nahezu sauerstofffreiem Wasser ($\text{Co}_2 \pm 5$ ppb) war das freie Korrosionspotential stark von der Wassertemperatur abhängig. Mit dieser Sauerstoffkonzentration waren die Oberflächen in jedem Fall nach Versuchsende mit einer schwarzen Schicht bedeckt. Durch eine Anhebung des pH-Wertes wurde das freie Korrosionspotential bei allen Temperaturen in negative Richtung verschoben. Weiterhin war das freie Korrosionspotential von der Eisen-II-Konzentration des strömenden Wassers abhängig. Zur Erhöhung der Eisen-II-Konzentration wurde das Wasser vor dem Eintritt in die Meßzelle über ein Gitter aus Eisendraht geleitet. In diesen Fällen stellte sich das freie Korrosionspotential negativer ein, als bei Messungen ohne erhöhte Eisen-II-Konzentration. Sobald die Strömung durch die Meßzelle abgeschaltet wurde, fiel das freie Korrosionspotential immer in negative Richtung. Dem Verhalten bei stagnierendem Wasser kann dabei jedoch ein Temperatureffekt überlagert sein, da die Meßzelle nach dem Abschalten der Strömung abkühlt.

In von Anfang an sauerstoffkonditioniertem ($\text{Co}_2 \sim 200$ ppb) Wasser stellte sich das freie Korrosionspotential der Stahlelektroden um mehrere 100 mV positiver ein, als in nahezu sauerstofffreiem Wasser. Das freie Korrosionspotential lag bei Raumtemperatur nahe bei dem Wert, der in sauerstoffgespültem Boratpuffer gleichen pH's gefunden wurde. Mit höheren Sauerstoffgehalten als 200 ppb war eine weitere Verschiebung in positive Richtung nicht feststellbar. Die Temperaturabhängigkeit des freien Korrosionspotentials war gering. Ein Vergleich mit Messungen in Autoklaven von Indig⁽³⁴⁾ und McDonald (zitiert nach⁽⁹⁷⁾) zeigt Übereinstimmung im Trend zu positiverem freiem Korrosionspotential in sauerstoffhaltigem Wasser. Die hier gefundenen Potentialwerte stimmen eher mit den von McDonald⁽⁹⁷⁾ für höhere Sauerstoffgehalte angegebenen Werten überein. Eine Verschiebung zu negativeren Werten des freien Korrosionspotentials in

sauerstoffhaltigem Wasser mit zunehmender Temperatur, wie dort angegeben, wurde jedoch nicht gefunden. Auch in sauerstoffhaltigem Wasser war die Lage des freien Korrosionspotentials vom pH-Wert abhängig. Bei höheren Temperaturen wurde das freie Korrosionspotential durch Alkalisierung mit Natronlauge stärker beeinflußt, als durch Alkalisierung mit Ammoniak (Abbildung 38). Die Oberflächen der Proben waren bis etwa 120°C nach dem Ausbauen blank. Bei höheren Temperaturen als 120°C zeigten sich Anlauffarben an den Oberflächen.

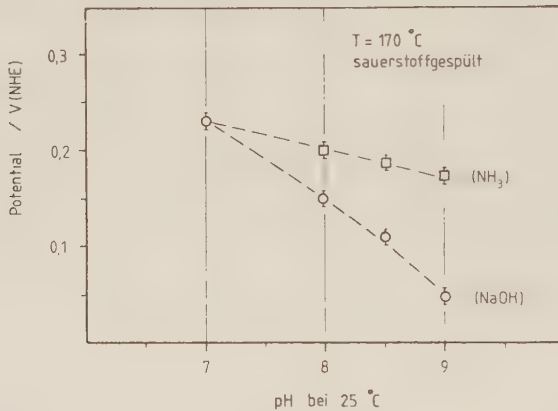


Abb. 38:

Das freie Korrosionspotential in sauerstoffhaltigem Wasser bei 170°C als Funktion des pH-Wertes bei 25°C in ammoniakalischem Wasser und in verdünnter Natronlauge.

6.3.2 Stromspannungskurven

Die Abbildungen 39 bis 42 zeigen potentiokinetisch ermittelte Stromspannungskurven des unlegierten Stahles unter Vorwärmerbedingungen. Das Wasser war leicht ammoniakalisch. Der pH-Wert betrug 8,5 bei Raumtemperatur. Nach dem Einbau wurden die Proben fünf Stunden bei -0,75 V vorpolarisiert. In nahezu sauerstofffreiem Wasser trat jeweils nur im ersten Durchlauf mit 0,3 mV/s ein schwach ausgeprägtes anodisches Strommaximum zwischen -0,4 V und -0,2 V auf (Abbildungen 39 und 40). Mit steigender Wassertemperatur fiel die maximale Stromdichte in diesem Potentialbereich. Bei sehr langsamem Potentialvorschub in anodische Richtung wurden hier nur negative Ströme gemessen (Abbildung 41). Die kathodischen Stromdichten wurden mit steigender Temperatur erhöht. Im weiteren Verlauf der Stromspannungskurven vom nulldurchgang bis zum Beginn der Sauerstoffentwicklung wurden in nahezu sauerstofffreiem Wasser immer anodische Ströme gemessen. In diesem Potentialbereich stieg die anodische Stromdichte bei Temperaturerhöhung. Analog zu Messungen in Boratpuffern bei Raumtemperatur traten bei zyklischen Stromspannungskurven im Rücklauf Reduktionsströme im Potentialbereich zwischen 0 V und -0,4 V auf (Abbildung 40). In sauerstoffhaltigem Wasser ($\text{Co}_2 \geq 200$ ppb) wurden dagegen mit Elektroden aus unlegiertem Stahl Stromspannungskurven ermittelt, deren Verlauf eher typisch für völlig passive Elektroden ist (Abbildung 42).

Die Meßpunkte in Abbildung 43 zeigen die Stromdichten nach 24-stündiger potentiostatischer Haltezeit in nahezu sauerstofffreiem Wasser bei 170°C. Die Strömungsgeschwindigkeit war hier auf 0,4 m/s reduziert. Für einige Messungen wurde die Eisen-II-Konzentration des Wassers in der weiter vorne beschriebenen Weise erhöht. Nach Messungen ohne erhöhte Eisen-II-Konzentration waren die Probenoberflächen in allen Fällen von einer mattschwarzen Schicht aus kleinsten Kristallen bedeckt (Abbildung 44).

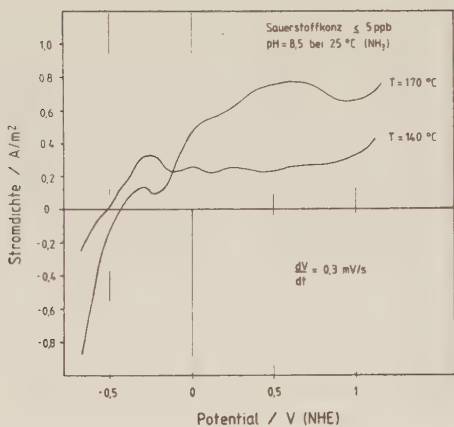


Abb. 39:

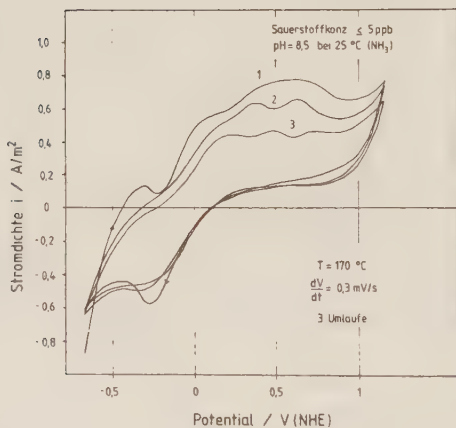


Abb. 40:

Abbildungen 39 und 40:

Potentiokinetische Stromspannungskurven von unlegiertem Stahl in strömendem nahezu sauerstofffreiem heißen Wasser

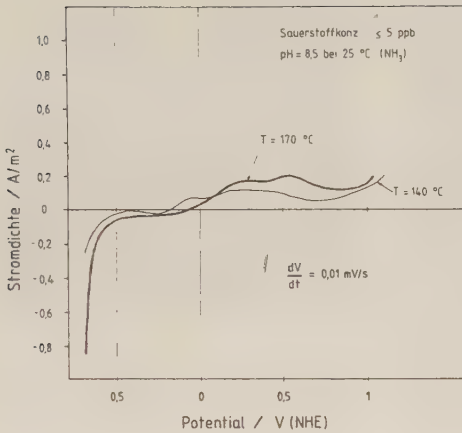


Abb. 41:

Quasistationäre Stromspannungskurven von unlegiertem Stahl in strömendem, nahezu sauerstofffreiem Wasser

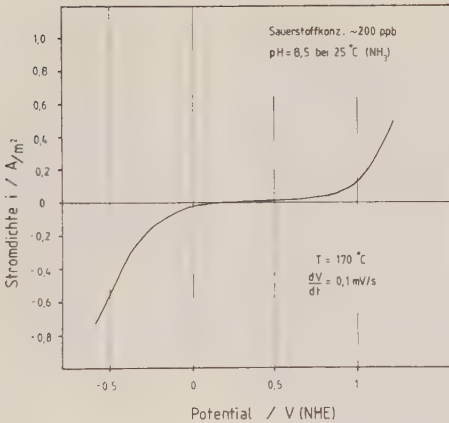


Abb. 42:

Quasistationäre Stromspannungskurve von unlegiertem Stahl in strömendem, sauerstoffdosiertem heißen Wasser

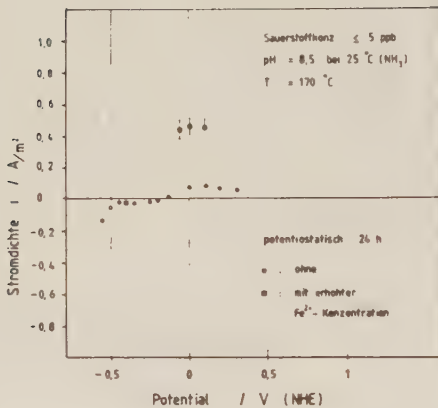


Abb. 43:

Stromspannungskurve nach 24-stündiger potentiostatischer Haltezeit in nahezu sauerstofffreiem strömendem Wasser mit unterschiedlichem Eisen-II-Gehalt

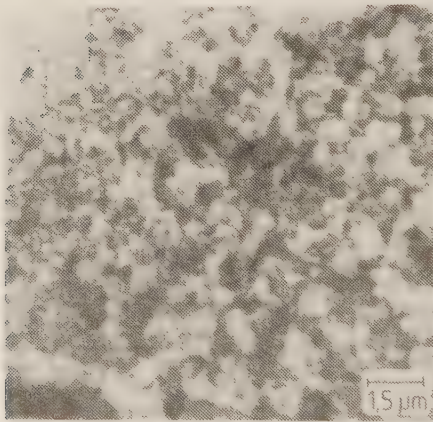


Abb. 44:

Feinkristalline, schwarze Deckschicht nach Messungen in nahezu sauerstofffreiem Wasser ohne Erhöhung der Eisen-II-Konzentration

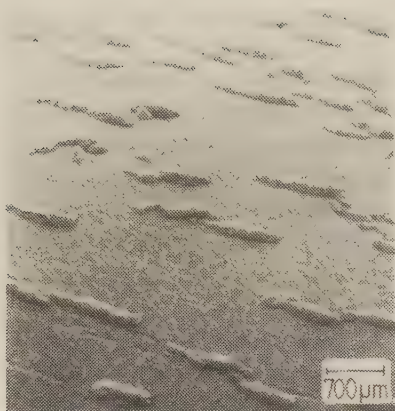


Abb. 45:

Korrosionspusteln nach potentiostatischem Halteversuch bei 0 V bei erhöhter Eisen-II-Konzentration (REM).

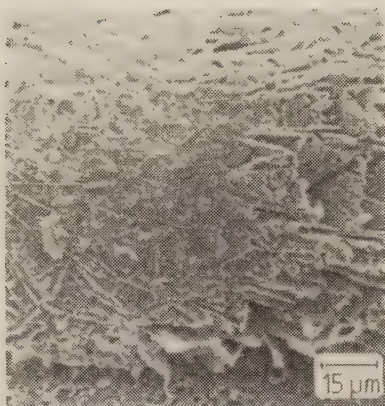


Abb. 46:

Die Pusteln bestehen zu einem großen Teil aus plattenförmigen Kristallen (REM).

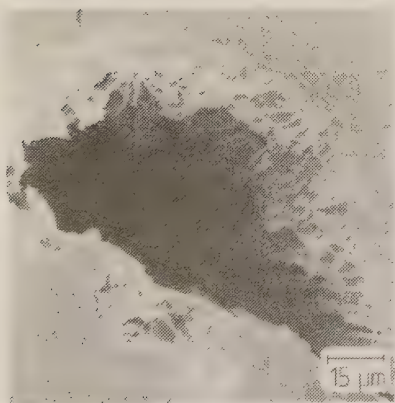


Abb. 47:

Querschliff durch eine Pustel. Unter der Pustel Angriff am Eisen (REM).

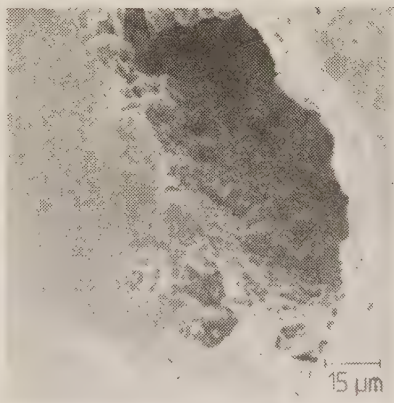


Abb. 48:

Querschliff durch eine Pustel. Boden mit kubischen Kristallen bedeckt. Ursprünglicher Oberflächenverlauf noch sichtbar (REM).

In diesen Fällen waren dann auf den im allgemeinen wieder mattschwarzen Oberflächen lokale Korrosionspusteln sichtbar (Abbildung 45). Die Farbe dieser Pusteln war schwarzbraun. In stärkerer Vergrößerung wird erkennbar, daß diese Korrosionspusteln zu einem großen Teil aus plattenförmigen Kristallen bestehen (Abbildung 46). Das Innere der Pusteln ist hohl (Abbildung 47). Der "Boden" unter den Pusteln ist mit kubischen Kristallen bedeckt (Abbildung 48). Unter den Pusteln ist verstärkter Korrosionsangriff am Eisen zu beobachten. In einigen Fällen waren diese Angriffstellen von sehr kleinen, im Lichtmikroskop schwarzen Kristallen angefüllt. Häufig blieb der ursprüngliche Oberflächenverlauf sichtbar, da offenbar unter den Pusteln Magnetit nicht aufgelöst wird.

In Wasser mit erhöhter Eisen-II-Konzentration wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen nach 24 Stunden potentiostatischer Haltezeit bei 0 V auf einen galvanostatische Meßkreis umgeschaltet und die Probe mit einem kathodischen Strom von $-0,1 \text{ A/m}^2$ belastet wurde. Die Abbildungen 49 und 50 zeigen REM-Aufnahmen

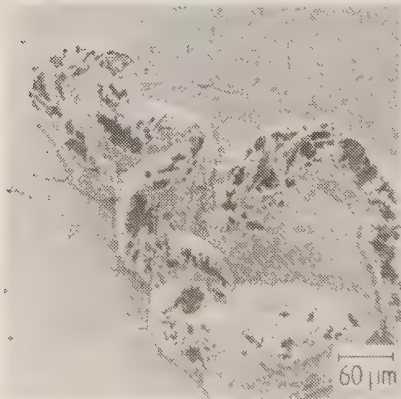


Abb. 49:

Korrosionspustel nach 8-stündiger galvanostatischer Belastung mit $-0,1 \text{ A/m}^2$

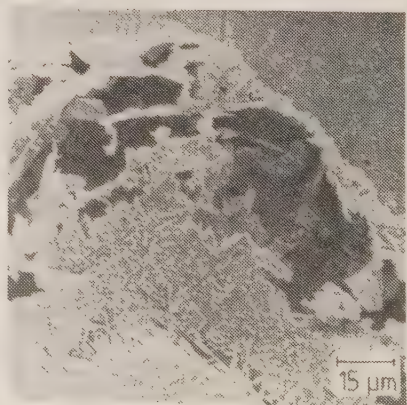


Abb. 50:

Korrosionspustel nach 8-stündiger galvanostatischer Belastung mit $-0,1 \text{ A/m}^2$

von solchen Proben nach achtstündiger galvanostatischer Belastung mit $-0,1 \text{ A/m}^2$. Das Elektrodenpotential stellte sich unter diesen Bedingungen bei $-0,3 \text{ V}$ ein und blieb über die Versuchszeit konstant. Es scheint so, als würden dabei bevorzugt die plattenförmigen Kristalle aufgelöst (Abbildungen 49 und 50).

In Versuchen ohne erhöhte Eisen-II-Konzentration und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,8 \text{ m/s}$ bei 170°C wurden nach 12-stündiger potentiostatischer Polarisation und anschließendem Umschalten auf galvanostatische kathodische Polarisation die in den Abbildungen 51 und 52 gezeigten Potentialverläufe erhalten. Der prinzipielle Kurvenverlauf gleicht dem, der auch bei Versuchen in Boratpuffern bei Raumtemperatur gefunden wurde. Die Wahl des Alkalisierungsmittels führt hier jedoch zu merklichen Unterschieden im Sinne höherer Wasserstoffionenkonzentration bei Alkalisierung mit Ammoniak. Die Probenoberflächen waren auch nach längerer als 12-stündiger galvanostatischer Belastung mit $-0,1 \text{ A/m}^2$ noch mattschwarz.

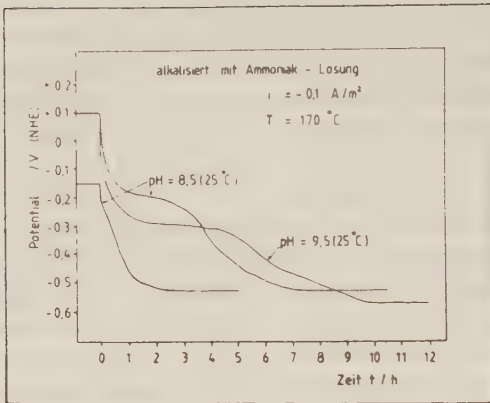


Abb. 51:

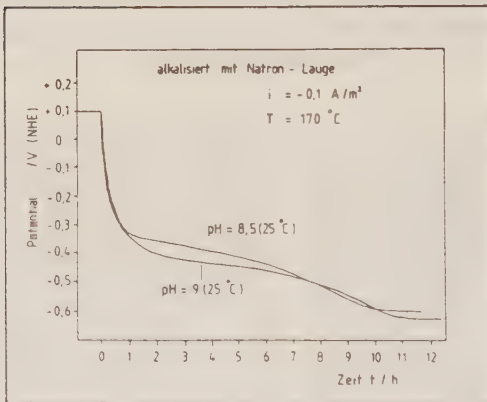


Abb. 52:

Abb. 51 und 52:

Potentialverläufe bei galvanostatischer kathodischer Belastung nach 12-stündiger potentiostatischer Vorpolarisierung in strömendem Wasser ohne erhöhte Eisen-II-Konzentration

6.4 Diskussion der elektrochemischen Messungen in strömendem heißem Wasser

Es zeigt sich, daß mit den in Kapitel 5 beschriebenen Meßanordnungen elektrochemisches Messen unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck auch in konditioniertem strömendem Reinstwasser möglich ist. Die in Kapitel 5 erläuterte Unsicherheit bei der Potentialmessung konnte nicht beseitigt werden. Im vorliegenden Fall scheint der dadurch entstehende Fehler aber vernachlässigbar zu sein. Zum Vergleich mit Messungen anderer Autoren kann jedoch lediglich die Einstellung des freien Korrosionspotentials in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt herangezogen werden. Dabei muß beachtet werden, daß in mäßig bewegtem Wasser in Autoklaven gegenüber dem schnell strömendem Wasser in der Durchströmungszelle der Antransport von Sauerstoff an die Probenoberfläche stark verlangsamt ist. Dies dürfte der Grund dafür sein, daß dort erst mit wesentlich höheren Sauerstoffgehalten Potentialwerte erreicht werden, die sich hier schon mit 200 ppb Sauerstoff einstellen. Stromspannungskurven von unlegiertem Stahl unter diesen Bedingungen in Kraftwerksspeisewasser sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

Gegenüber den bei Messungen in Boratpuffern eingesetzten rotierenden Scheiben herrschen in der Hochtemperaturmeßzelle wesentlich verschärfte Strömungsverhältnisse. Die Strömung ist hier immer turbulent. Es fällt daher auf, daß trotzdem in nahezu sauerstofffreiem strömendem Wasser bei 140°C und 170°C nur bei neuen Elektroden und nur mit genügend schnellem Potentialvoranschub ein schwach ausgeprägtes anodisches Maximum im Aktivbereich beobachtet wird. Zu erklären ist das nur mit einer erheblichen Beschleunigung der Magnetitbildung bei erhöhter Temperatur. Quasistationär werden in diesem Potentialbereich immer negative Ströme gemessen. Dabeischeidet aber unter den vorliegenden Bedingungen ab etwa -0,4 V die Wasserstoffentwicklung

aus thermodynamischen Gründen als kathodische Teilreaktion aus (siehe Kapitel 6.2). Ferner könnten erst im Rücklauf der Stromspannungskurve kathodische Ströme durch die Reduktion von dreiwertigem Oxid zu Magnetit oder zu zweiwertigem Eisen geliefert werden. Da in Reinstwasser und auch in leicht alkalisiertem Wasser keine weiteren Oxidationsmittel vorhanden sind, kann in diesem Potentialbereich auch in nahezu sauerstofffreiem Wasser nur die Sauerstoffreduktion kathodische Ströme liefern. Eine Abschätzung des Sauerstoffdiffusionsgrenzstromes ergibt wegen der in turbulenter Strömung sehr dünnen Diffusionsgrenzschicht besonders bei höheren Temperaturen auch noch bei sehr geringer Sauerstoffkonzentration kathodische Ströme von ausreichender Größenordnung (Siehe Anhang 4). Da dies jedoch nur mit schneller Strömung möglich ist, fällt das freie Korrosionspotential in negative Richtung, sobald durch Abstellen der Strömung der Antransport von Sauerstoff unterbunden wird.

Die Ursache für den anodischen Strom im Potentialbereich zwischen Nulldurchgang der Stromspannungskurve und der beginnenden Sauerstoffentwicklung kann bei temperaturabhängig erhöhten Passivstromdichten und/oder bei der Abscheidung von dreiwertigen Eisenverbindungen aus Eisen-II-haltigem sauerstofffreiem Wasser liegen. Einen Hinweis liefert die Stromspannungskurve in sauerstoffhaltigem Wasser (Abbildung 42). Hier wurden im gleichen Potentialbereich wesentlich niedrigere anodische Stromdichten gemessen. Wenn die Überspannung für die Sauerstoffreduktion auch bei erhöhter Temperatur noch groß ist, entsprechen diese kleinen anodischen Ströme dem passiven Reststrom der Elektrode. Das bedeutet aber, daß der in sauerstofffreiem Wasser gemessene anodische Strom in der Hauptsache von Abscheidungsreaktionen geliefert wird. Das dazu notwendige zweiwertige Eisen kann im vorliegenden Fall nur aus der Edelstahlberohrung stammen. Andererseits ist im Falle sauerstoffhaltigen Wassers die Edelstahlberohrung sicher sehr schnell spontan passiv, so

daß dann auf jeden Fall nahezu Eisen-II-freies Wasser über die Meßelektrode strömt.

In sauerstoffhaltigem strömendem Wasser liegen bei erhöhter Temperatur sowohl der Nulldurchgang der Stromspannungskurve als auch das freie Korrosionspotential bei positiveren Werten, als dem Wert, der für das Gleichgewichtspotential $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ für die entsprechenden Bedingungen abgeschätzt wird (Abbildung 53).

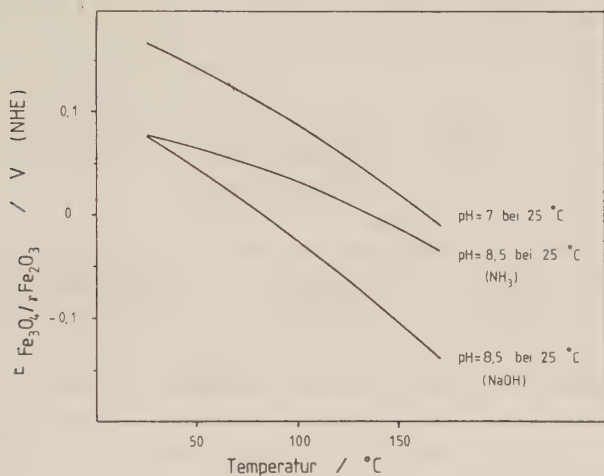


Abb. 53:

Abgeschätzter Wert des Gleichgewichtspotentials $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Funktion der Temperatur (vgl. Kap. 6.2)

Die Ursache dafür ist vermutlich eine Abnahme der Überspannung für die Sauerstoffreduktion am Passivoxid bei steigender Temperatur. Es erhebt sich die Frage, ob der Übergang von unvollständiger zu vollständiger Passivität weiterhin am Gleichgewichtspotential $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stattfindet. Trifft dies aber zu, dann sollten die Eisenelektroden in sauerstoffhaltigem strömendem Wasser ($\text{CO}_2 \geq 200$ ppb) nach Lage ihrer freien Korro-

sionspotentiale vollständig passiv sein. In der Tat sind die Proben nach außenstromlosen Messungen bei höheren Temperaturen allenfalls in für sehr dünne Schichten typischen Farben (98) angelaufen. Demnach kann davon ausgegangen werden, die Elektroden seien unter den vorliegenden Versuchsbedingungen in Wasser mit einem Sauerstoffgehalt von 200 ppb vollständig passiv. Demgegenüber liegt in nahezu sauerstofffreiem Wasser das freie Korrosionspotential in allen untersuchten Fällen sicher im Potentialbereich unvollständiger Passivität, weshalb in diesen Fällen die Probenoberfläche mit schwarzen Magnetitschichten bedeckt sind.

6.4.1 Einflüsse auf die Einstellung des freien Korrosionspotentials in der Durchströmungszelle

Das freie Korrosionspotential stellt sich dort ein, wo die Summe aus anodischen und kathodischen Strömen gleich Null ist. Durch die Überlagerung mehrerer Teilströme werden komplizierte Verhältnisse geschaffen:

Da bei nahezu sauerstofffreiem Betrieb der Durchströmungsanlage das Wasser offenbar nicht vollständig frei von gelöstem Eisen ist, können anodische Ströme durch Abscheidungsreaktionen geliefert werden. Weiter muß angenommen werden, daß im Potentialbereich unvollständiger Passivität anodische Eisenauflösung stattfindet. Kathodische Ströme können durch die Reduktion von Wasserstoff und Sauerstoff geliefert werden. Entsprechend sind in den Abbildung 54 und 55 Teilstromspannungskurven schematisch dargestellt. Anhand von Abbildung 54 soll zunächst die Temperaturabhängigkeit des freien Korrosionspotentials in nahezu sauerstofffreiem strömendem Wasser erörtert werden.

Nach allgemeinem Befund wird mit steigender Temperatur die Metallauflösung beschleunigt (99, 100). Sobald an der Oberfläche die Eisen-II-Sättigungskonzentration für die Magnetitbildung erreicht ist, wird sich die Elektrode passivieren. Von da an

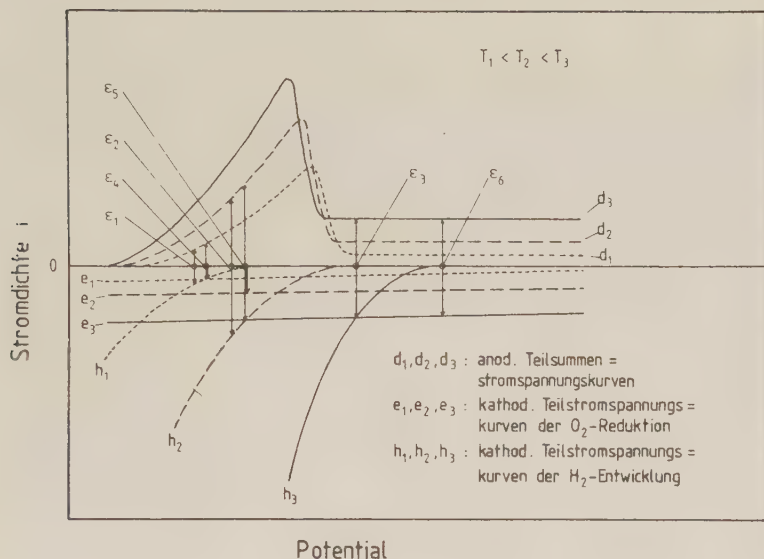


Abb. 54:

Schematische Darstellung zur Einstellung des freien Korrosionspotentials bei verschiedenen Temperaturen

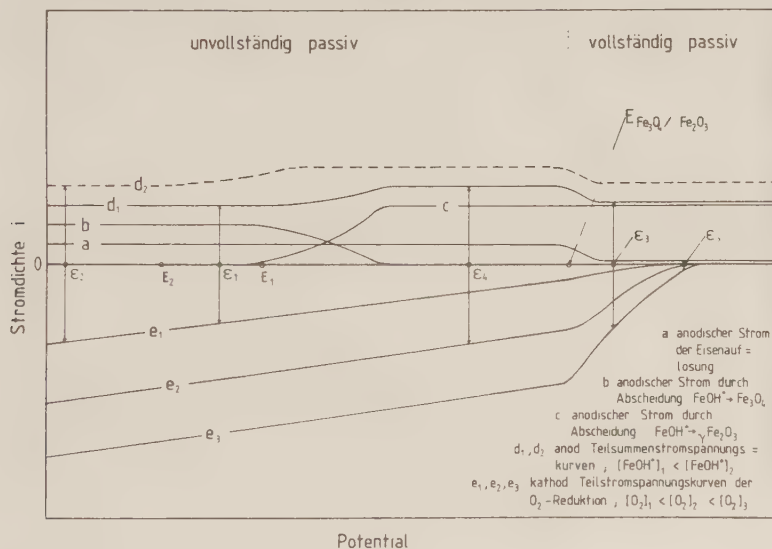


Abb. 55:

Schematische Darstellung zur Einstellung des freien Korrosionspotentials in schnell strömendem heißem Wasser -

summiert sich der anodische Teilstrom der nun "magnetitpassiven" Elektrode aus dem Strom der Eisenauflösung und dem Strom der Magnetitabscheidung nach Gleichung III 8. Im folgenden wird der Strom der Eisenauflösung im Potentialbereich unvollständiger Passivität vereinfachend als potentialunabhängig betrachtet. Dementsprechend sollen die Kurven d_1 , d_2 , d_3 in Abbildung 54 den möglichen Verlauf anodischer Teilsummenstromspannungskurven bei drei verschiedenen Temperaturen $T_3 > T_2 > T_1$ darstellen. Wie Experimente in sauerstofffreien neutralen oder schwach alkalischen Lösungen bei Raumtemperatur zeigen, ist dort am freien Korrosionspotential die Wasserstoffentwicklung die überwiegende kathodische Reaktion ⁽¹⁰¹⁾. Unter diesen Bedingungen ist die Eisenauflösung so klein, daß die Elektroden über lange Zeit blank bleiben. Diesem Fall entspricht in Abbildung 54 das freie Korrosionspotential ϵ_1 .

Wegen seiner Abhängigkeit von der Wasserstoffionenaktivität wird das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode mit steigender Temperatur in anodische Richtung verschoben. Zudem erfährt die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung merkliche Beschleunigung durch Temperaturerhöhung ⁽¹⁰²⁾. In Abbildung 54 ist dadurch das freie Korrosionspotential bei der erhöhten Temperatur T_2 zu dem positiveren Wert ϵ_2 verschoben. Schließlich wird bei weiterer Temperaturerhöhung durch die vermehrte Eisenauflösung die Eisen-II-Sättigungskonzentration für die Magnetitbildung erreicht werden. An der passivierten Elektrode stellt sich dann das freie Korrosionspotential bei ϵ_3 ein.

Wenn geringe Reste gelösten Sauerstoffs im Wasser vorhanden sind, erhöht sich der kathodische Teilstrom um den Sauerstoffreduktionsstrom. Der Sauerstoffreduktionsstrom wird in diesem Potentialbereich überwiegend vom Antransport molekularen Sauerstoffs an die Oberfläche begrenzt.

Für Fälle mit nicht vollständig sauerstofffreiem Wasser findet man in Abbildung 54 das freie Korrosionspotential ϵ_4 , ϵ_5 und ϵ_6 . Bei niedrigen Temperaturen bleibt der Einfluß sehr kleiner Sauerstoffkonzentrationen auf das freie Korrosionspotential gering. Durch den Einfluß der Temperatur auf die hydrodynamischen Bedingungen und auf den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs (siehe Anhang) kann jedoch der Sauerstoffdiffusionsgrenzstrom auch bei sehr kleiner Sauerstoffkonzentration so weit erhöht werden, daß sich das freie Korrosionspotential schließlich positiver als das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode einstellt. Dann wird, wie zum Beispiel bei ϵ_6 in Abbildung 54 der gesamte kathodische Strom durch die Sauerstoffreduktion geliefert. Nach den Experimenten mit nahezu sauerstofffreiem Wasser liegt dieser Fall in der Durchströmungszelle bei Temperaturen über 100°C vor. Dementsprechend wird in Abbildung 55 für die Diskussion des freien Korrosionspotentials bei hohen Temperaturen als kathodische Reaktion nur die Sauerstoffreduktion berücksichtigt. Da die Elektrode unter diesen Umständen unvollständig passiv ist, resultiert die anodisch Teilstromspannungskurve d_1 in Abbildung 55 zunächst aus den Teilströmen der Eisenauflösung und der Abscheidungsreaktion III 8 (FeOH^+ zu Magnetit). Wenn das freie Korrosionspotential positiver ist als das Gleichgewichtspotential der Reaktion III 9 (FeOH^+ zu $\gamma\text{-FeOOH}$) wird die Stromlieferung durch die Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$ (Kurve C) überwiegen.

Für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen sind in Abbildung 55 kathodische Teilstromspannungskurven e_1 bis e_3 eingezeichnet, wobei die kleinste Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]_1$ dem Restsauerstoffgehalt des Wassers bei nahezu sauerstofffreiem Betrieb der Durchströmungsanlage entsprechen soll. Mit dieser Sauerstoffkonzentration findet man in Abbildung 55 das freie Korrosionspotential, den experimentellen Ergebnissen entsprechend, im Bereich der Magnetitabscheidung bei ϵ_1 .

Durch Erhöhung der Eisen-II-Konzentration des Wassers werden die Teilströme b und c erhöht. Gleichzeitig wird das Gleichgewichtspotential der Reaktion III 9 z.B. von E_1 nach E_2 verschoben. Als anodische Teilsummenstromspannungskurve ergibt sich dann d_2 . Mit dem Sauerstoffreduktionsstrom e_1 ist die Einstellung des freien Korrosionspotentials in Abbildung 55 für diesen Fall nur bei ϵ_2 möglich.

Veränderungen des Sauerstoffgehaltes wirken sich auf die kathodische Teilstromspannungskurve aus. Durch langsame Erhöhung des kathodischen Teilstromes infolge eines Mehrangebots von Sauerstoff kann sich in Abbildung 55 das freie Korrosionspotential überall zwischen ϵ_1 und ϵ_3 , also auch im Potentialbereich der γ -FeOOH-Abscheidung einstellen, solange d_1 die gültige anodische Teilsummenstromspannungskurve darstellt.

Der Eisenauflösungsstrom (a) der Probe wird auf den passiven Reststrom reduziert, wenn das Gleichgewichtspotential $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in anodische Richtung überschritten ist. Im Experiment ist die Einstellung des freien Korrosionspotentials bei ϵ_3 deswegen nicht möglich, weil durch das höhere Sauerstoffangebot auch die Edelstahlberohrung der Durchströmungsapparatur passiviert wird. Dadurch sinkt die Eisen-II-Konzentration des Wassers so stark ab, daß sich das freie Korrosionspotential im Falle der Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2]_3$ letztlich bei ϵ_5 einstellen muß.

Experimentell gelang es nicht, das Elektrodenpotential außenstromlos durch Variation des Sauerstoffgehaltes bei einem Potential, in Abbildung 55 etwa den Wert ϵ_4 entsprechend, im Bereich möglicher γ -FeOOH-Abscheidung festzuhalten. Dies gelingt jedoch mit der potentiostatischen Außenschaltung in nahezu sauerstofffreiem Wasser. In sauerstofffreiem Wasser ergibt sich auch die Möglichkeit, die Eisen-II-Konzentration zu variieren. Bei genügend hoher Eisen-II-Konzentration wird in solchen Fällen die in Kapitel 6.3 beschriebene Pustelbildung durch plättchenförmige Kristallite beobachtet.

6.5 Ergebnisse von Rohrdurchströmungsversuchen

Zur Ermittlung des Langzeitverhaltens bei der Deckschichtbildung und des Eisenaustrags von Rohren aus unlegiertem Stahl wurden Durchströmungsversuche in nahezu sauerstofffreiem und in sauerstoffkonditioniertem Wasser bei Temperaturen zwischen 120 und 180°C durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug in der Regel 700 Stunden. Der pH-Wert des Wassers betrug in Anlehnung an die kombinierte Fahrweise bei allen Versuchen 8,5 bei 25°C. Zur Einstellung des pH-Wertes wurde entweder Natronlauge oder Ammoniaklösung verwendet. Die Versuchsparameter der einzelnen Durchströmungsexperimente sind in Übersichtstafeln (Tabellen 6 und 7) aufgelistet. Der Wasserdurchsatz betrug einheitlich 400 kg/h. Für ein durchströmtes Rohr beschreibt die Angabe der Strömungsgeschwindigkeit die Strömungsverhältnisse unvollkommen. Daher sind in den Tabellen die zur Charakterisierung der Strömung besser geeigneten Reynoldszahlen (Re) angegeben.

Tabelle 6:

Durchströmungsversuche in nominell sauerstofffreiem Wasser

Versuchs- Temperatur [°C]	Rohrnenn- weite NW [mm]	Strömungsge- schwindigk. [m/s]	Reynolds- zahl Re	Alkalisierungs- mittel
120	6	3,9	94.000	NaOH
140	6	3,9	108.000	NaOH
140	6	3,9	108.000	NH ₃
140	8	2,2	81.000	NaOH
155	6	3,9	116.000	NaOH
170	6	3,9	131.000	NaOH
170	6	3,9	131.000	NH ₃
180	6	3,9	139.000	NaOH

Tabelle 7:

Durchströmungsversuche mit sauerstoffdosiertem Wasser

Versuchs- temperatur [°C]	Rohrnenn- weite NW [mm]	Strömungs- geschwindg. [m/s]	Reynolds- zahl Re	Alkalisie- rungsmittel	NaCl- Dosierung [µg/l]	O ₂ -Gehalt [ppb]
140	6	3,9	108.000	NaOH	/	200
170	6	3,9	131.000	NH ₃	/	200
170	6	3,9	131.000	NH ₃	50	200 (2500 nach 400 Stunden)
170	20	0,35	40.000	NH ₃	/	200 Stunden ≤ 5 dann 200
170	20	0,35	40.000	NH ₃	/	200 Stunden 2500 dann 200

6.5.1 Durchströmungsversuche in nahezu sauerstofffreiem Wasser

Gemeinsames Ergebnis aller Versuche in nahezu sauerstofffreiem Wasser ist eine Anfangsperiode, in der die Menge $\Delta M(\text{gFe})$ des ausgeschwemmten Eisens rasch zunimmt. In Abbildung 56 ist die ausgeschwemmte Eisenmenge auf 1 m^2 Probenfläche normiert aufgetragen. Die Zunahme klingt nach 150 bis 200 Stunden ab. Nach dieser Zeit kann die zeitliche Zunahme der ausgeschwemmten Eisenmenge mit einem Ausdruck der Form $\Delta M = k t^a$ beschrieben werden. Der Exponent a ist in der doppeltlogarithmischen Auftragung von ΔM über der Versuchsdauer t als Geradensteigung zu entnehmen. Geraden ergeben sich für Versuchszeiten >150 Stunden (Abbildung 57). Die Steigung der Geraden war bei Versuchstemperaturen unter 150°C flacher (etwa $1/3$) als bei höheren Temperaturen (etwa $1/2$). Demnach klingt die ausgeschwemmte Eisenmenge in Versuchen bis 150°C schneller ab als in Versuchen bei höheren Temperaturen.

In Abbildung 58 ist der Verlauf der Eisenausschwemmraten (berechnet wie in Kapitel 5.2.4 beschrieben) über der Versuchszeit dargestellt. Für Versuchszeiten >400 Stunden werden die Eisenausschwemmraten in allen untersuchten Fällen nahezu stationär. Das Niveau der stationären Ausschwemmraten ist jedoch von der Versuchstemperatur abhängig. In Abbildung 58 sind stationäre Ausschwemmraten als Funktion der Versuchstemperatur gesondert herausgezeichnet. Die Werte sind den Abklingkurven in Abbildung 58 für eine Versuchszeit von 600 Stunden entnommen. Es fällt auf, daß gerade im Temperaturbereich des Maximums der stationären Ausschwemmraten der Übergang des Exponenten a von ungefähr $1/3$ bei niedrigeren Temperaturen zu $1/2$ bei höheren Temperaturen stattfindet.

Schon durch relativ kurzfristige Anstiege der Sauerstoffkonzentration wurden die Eisenausschwemmraten stark beeinflusst. Sobald der Sauerstoffgehalt anstieg ($>100 \text{ ppb}$), sank die Eisenmenge auf den Filtern. Die ausgefilterte Eisenmenge stieg

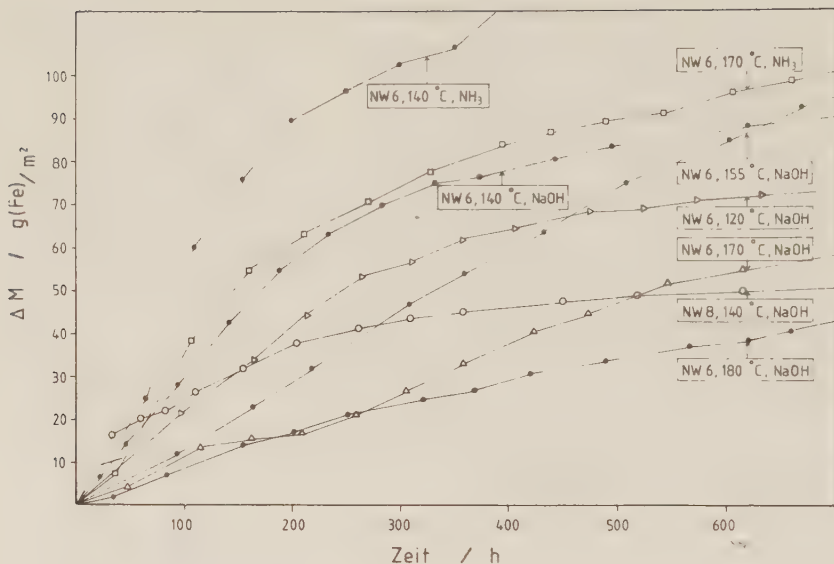


Abb. 56:

Gemessener Eisenverlust als Funktion der Versuchszeit

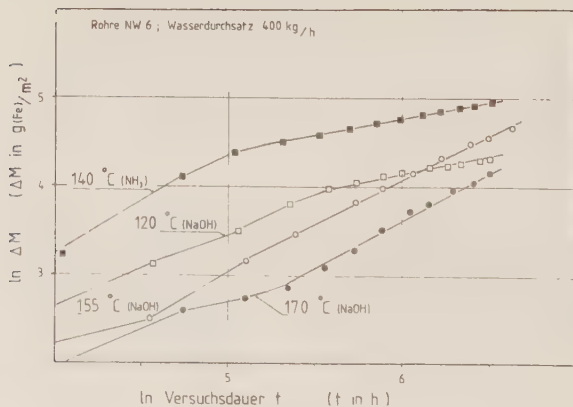


Abb. 57:

Doppeltlogarithmische Auftragung der Eisenverluste über der Zeit zur Ermittlung der Exponenten a in $\Delta M = Kt^a$

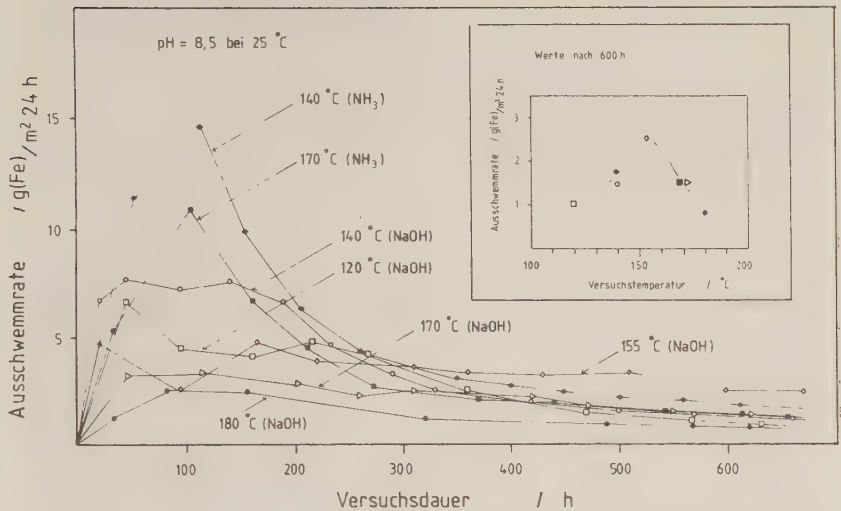


Abb. 58:

Eisenausschwemmrate als Funktion der Versuchsdauer und stationäre Eisenausschwemmrate als Funktion der Versuchstemperatur bei Messung in nominell sauerstofffreiem Wasser

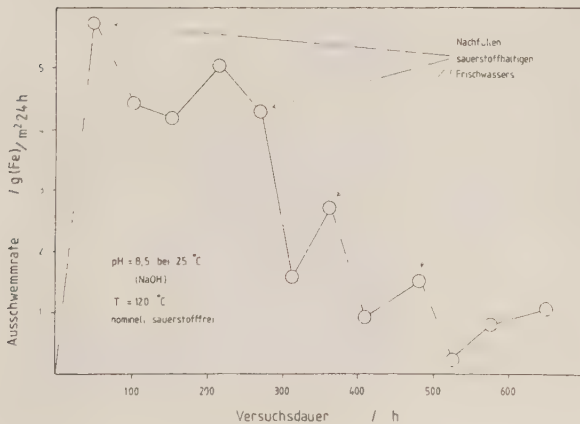


Abb. 59:

Einfluß von "Sauerstoffeinbrüchen" auf die Eisenausschwemmrate

jedoch rasch wieder an, wenn der Sauerstoffgehalt auf den ursprünglichen Wert (≤ 5 ppb) zurückgebracht wurde. Abbildung 59 zeigt ein Beispiel für dieses Verhalten. Hier wurde mehrmals sauerstoffhaltiges Frischwasser nachgefüllt. Kurz nach dem Einfüllen stieg dabei der Sauerstoffgehalt auf 700 ppb bis 800 ppb an. Fünf bis sechs Stunden waren erforderlich, um den Sauerstoffgehalt wieder auf den Anfangswert (≤ 5 ppb) abzusinken.

In nahezu sauerstofffreiem Wasser war bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Menge ausgeschwemmten Eisens von den Strömungsbedingungen im Probenrohr abhängig; sie nahm mit kleineren Reynoldszahlen ab. So wurde zum Beispiel bei 140°C Wassertemperatur und der Reynoldszahl 108.000 (Rohr: NW 6) in 600 Stunden Versuchszeit insgesamt 2,4 g Eisen abgefiltert, gegenüber 1,6 g Eisen wenn die Reynoldzahl nur 81.000 (Rohr: NW 8) betrug.

Die Wahl des Alkalisierungsmittels hatte bei nahezu sauerstofffreiem Wasser keinen Einfluß auf das prinzipielle Verhalten. Jedoch wurden in ammoniakalischem Wasser gegenüber mit Natronlauge alkalisiertem Wasser geringfügig höhere Eisenausschwemmraten ermittelt (Abbildung 58).

6.5.1.1 Morphologie der Deckschichten

(nominell sauerstofffreies Wasser)

Nach allen Durchströmungsversuchen im Temperaturbereich zwischen 120 und 180°C hatten die Probenrohre auf der Innenoberfläche einen samtig schwarzen, nicht sehr fest haftenden Belag. Bei der Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop zeigten sich häufig zahlreiche Risse in der Oberfläche (Abbildung 60). Es konnte nicht festgestellt werden, ob diese Risse während der Versuche, beim Abkühlen oder beim Trocknen entstanden sind. In hoher Vergrößerung wird sichtbar, daß die Schichten aus einer Vielzahl äußerst kleiner Kristallite bestehen (Abbildung

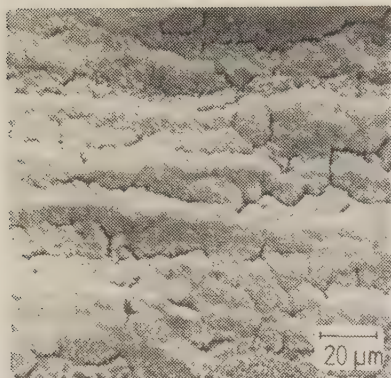


Abb. 60:

Belag auf der Rohroberfläche nach Durchströmungsversuch in nominell O_2 -freiem Wasser in der Aufsicht.

($T=140^\circ C$, $Re: 108.000$)

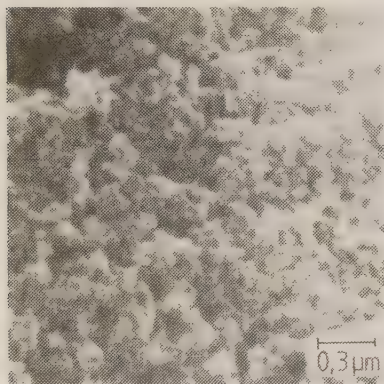


Abb. 61:

Bei hoher Vergrößerung sind kleinste Kristallite erkennbar

($T=140^\circ C$, $Re: 108.000$)

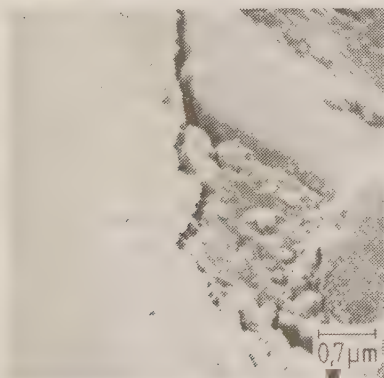


Abb. 62:

Belag im Querschliff, ungeätzt.

($T=140^\circ C$, $Re: 108.000$)

Metall

Belag

Einbettm.

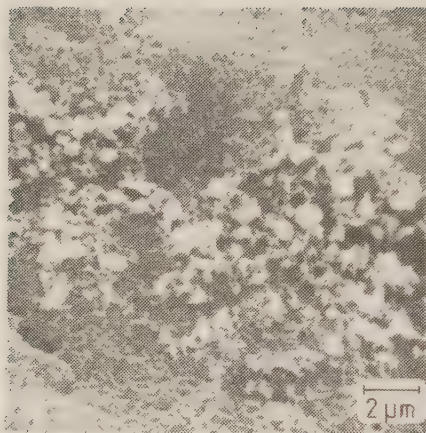


Abb. 63:

Wachstum einzelner,
größerer Kristallite
auf der feinkristallinen
Unterlage.
($T=140^{\circ}\text{C}$, $Re: 108.000$)



Abb. 64:

Vermehrtes Wachstum
größerer Kristallite
bei verringerter Strömungs-
geschwindigkeit.
($T=140^{\circ}\text{C}$, $Re: 81.000$)
vgl. auch Abb. 60

61). Diesen Befund bestätigen auch REM-Aufnahmen von Querschliffen senkrecht zur Rohrlängsachse (Abbildung 62). Vereinzelt auf den Oberflächen konnte die Ausbildung größerer Kristallite beobachtet werden (Abbildung 63). Die Anzahl größerer Kristallite auf der Oberfläche nimmt offenbar bei kleineren Reynoldszahlen zu (vgl. Abbildungen 60 und 64).

6.5.1.2 Abhängigkeit der Deckschichtdicke von den Versuchsbedingungen

An Querschliffen senkrecht zur Rohrlängsachse wird im Lichtmikroskop deutlich, daß die Belagsdicke nicht überall gleichmäßig ist (Abb. 65).

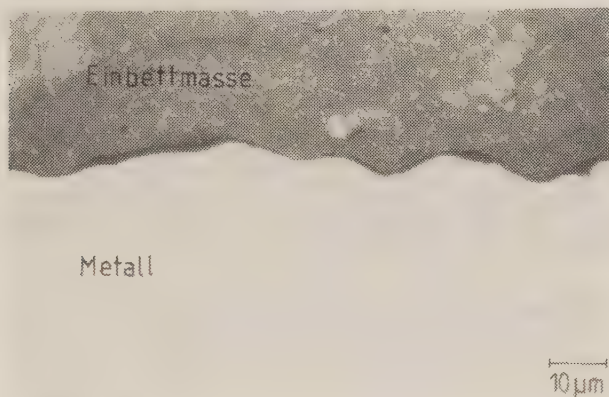


Abb. 65:

Ungleichmäßige Belagsdicke nach Versuch
in nahezu sauerstofffreiem Wasser bei
140°C (Re = 108.000)

Im Rasterelektronenmikroskop wurden Beladungsdicken an leicht mit alkoholischer HNO_3 geätzten Querschliffen (vgl. Abbildung 67, Kap. 6.5.1.3) ausgemessen. Es ergab sich bei jedem Versuch ein Streuband für die Belagsdicken. Im Mittel nahmen die Belagsdicken bei Versuchen mit konstantem Wasserdurchsatz und gleichen Rohrdurchmessern jedoch mit steigender Temperatur ab (Abbildung 66).

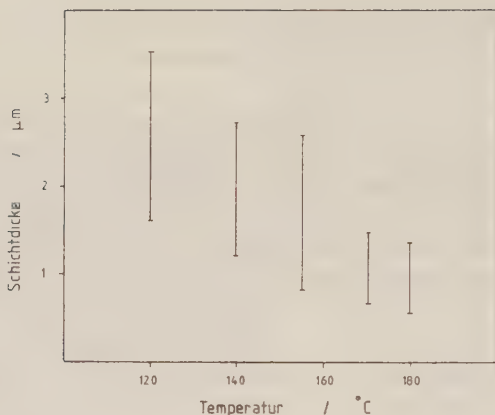


Abb. 66:

Belagsdicken als Funktion der Versuchstemperatur

Bei 140°C wurden Versuche mit verschiedenen Reynoldszahlen durchgeführt. Gegenüber Schichtdicken zwischen 1,2 und 2,8 µm bei $Re = 108.000$ variierten die Schichtdicken zwischen 1,8 und 4 µm bei $Re = 81.000$.

6.5.1.3 Zusammensetzung der Deckschichten (nominell sauerstofffreies Wasser)

Der Eisengehalt der Deckschichten wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 67 zeigt in einem Querschliff die Spur der Elektronenstrahlmikrosonde über die Deckschicht. An der Grenze Metall/Deckschicht nimmt die Eisenkonzentration sprunghaft ab. Vermutlich auf die Präparation ist zurückzuführen, daß am Übergang Deckschicht/Einbettmasse die Eisenkonzentration langsamer abnimmt. Der Befund eines in der Deckschicht um etwa 30% verminderten Eisengehaltes deckt sich mit dem Ergebnis der Röntgenfeinstrukturanalysen von abgekratztem Deck-

schichtmaterial. Danach besteht die Deckschicht nach Versuchen in nominell sauerstofffreiem Wasser nur aus Magnetit.

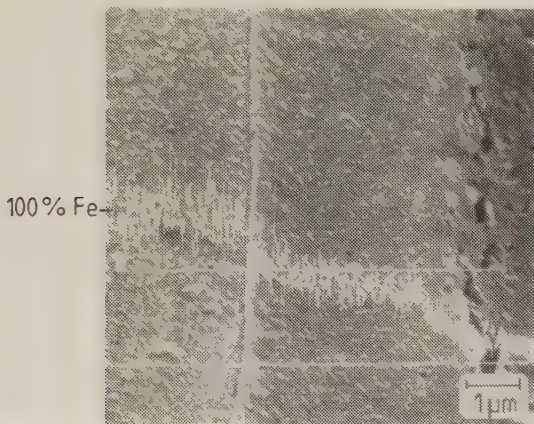


Abb. 67:

Spur der Elektronenstrahlmikrosonde über die Deckschicht in einem Querschliff (leicht geätzt)

6.5.2 Durchströmungsversuche in sauerstoffdosiertem Wasser

Der Sauerstoffgehalt des Wassers bei den hier beschriebenen Versuchen betrug nominell 200 ppb. Schwankungen des Sauerstoffgehaltes traten auf; der gemessene Sauerstoffgehalt lag jedoch immer zwischen 150 und 300 ppb.

6.5.2.1 Durchströmungsversuche mit Rohren NW 6

Durch die Dosierung von 200 ppb Sauerstoff wurde der Eisenaustrag gegenüber nahezu sauerstofffreiem Wasser drastisch gesenkt (Abbildung 68, zum Vergleich Abbildung 58).

Die gemessenen Eisenausschwemmraten waren um den Faktor 20 reduziert und blieben während der gesamten Versuchsdauer unverändert. Eine Anfangsperiode hoher Eisenabgabe wurde hier nicht gemessen. Die beiden etwas erhöhten Meßpunkte in Abbildung 68 sind vermutlich durch das Ausschwemmen von Oxidpartikeln aus der Edelstahlberohrung entstanden, denn der betreffende Versuch

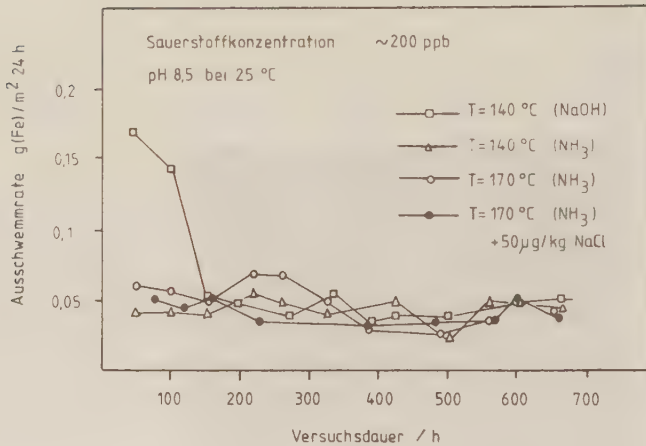


Abb. 68:

Eisenausschwemmraten in sauerstoffdosiertem schnell strömendem Wasser als Funktion der Versuchszeit

war die erste Messung mit Sauerstoffdosierung nach einer Reihe von Versuchen in nominell sauerstofffreiem Wasser. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte ein Einfluß der Wassertemperatur auf die Eisenabgabe nicht festgestellt werden. Ebenso blieb die Wahl des Alkalisierungsmittels ohne Einfluß. In einem Versuch bei 170°C Wassertemperatur wurden $50 \mu\text{g/l}$ NaCl eindosiert. Zusätzlich wurde während dieses Versuchs nach 400 Stunden die Sauerstoffkonzentration auf 2,5 ppm erhöht. Die Zugabe von $50 \mu\text{g/l}$ NaCl führte unter den Versuchsbedingungen weder mit einem Sauerstoffgehalt von 200 ppb noch bei mehr als zehnfacher Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zu erhöhten Eisenausschwemmraten.

Die Rohrrinnenoberflächen zeigten Anlauffarben von blau bis lila. Anders als nach Versuchen in nominell sauerstofffreiem Wasser blieb die ursprüngliche Struktur der Oberfläche unverändert. Die Abbildung 69 und 70 zeigen REM-Aufnahmen der Innenoberfläche.

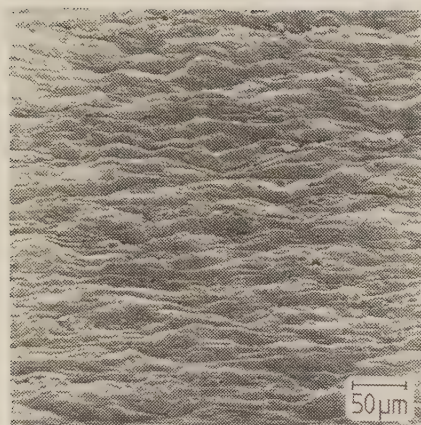


Abb. 69:

Innenoberflächen nach Versuchen in schnell strömendem sauerstoffdosiertem Wasser. Keine dicke Deckschicht. Ursprüngliche Struktur noch sichtbar (zum Vergleich Abbildung 25).

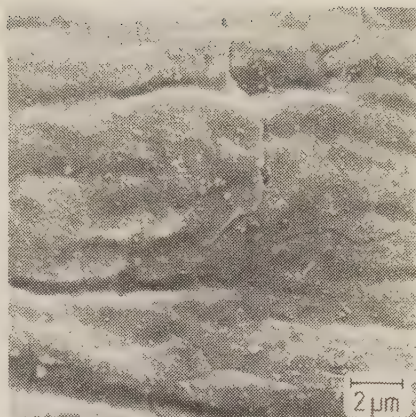


Abb. 70:

Die Oberflächenfilme, die zu den Anlauffarben führten, waren zu dünn, um in Querschliffen sichtbar gemacht werden zu können. Nach der Zugabe von 50 µg/l NaCl bei 170°C in ammoniakalisches Wasser wurden keine Veränderungen beobachtet.

Unter den gewählten Bedingungen mit Reynoldszahlen zwischen 108.000 und 130.000 verhalten sich demnach Rohre aus unlegiertem Stahl auch im Durchströmungsversuch wie vollständig passive Elektroden.

6.5.2.2 Durchströmungsversuche mit Rohren NW 20

Bei unverändertem Wasserdurchsatz wurden durch den Einsatz von Probenrohren mit einem Innendurchmesser von 20 mm die Reynoldszahlen auf 40.000 herabgesetzt. Trotz der nunmehr geringen Strömungsgeschwindigkeit von 0,35 m/s bleibt die Rohrströmung turbulent. Jedoch ist sicher gegenüber Rohren mit NW 6 die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht erhöht. Diese Versuche hatten das Ziel, in den Rohren diejenigen Bedingungen einzustellen, unter denen an Elektroden im Bereich unvollständiger Passivität dreiwertiges Eisenoxid abgeschieden werden kann. Es wurden zwei Versuche von je 400 Stunden Dauer bei 170°C Wassertemperatur durchgeführt. Im ersten Versuch wurde das Wasser zu Beginn 200 Stunden lang nahezu sauerstofffrei gehalten, im zweiten Versuch wurde in den ersten 200 Stunden ein Sauerstoffgehalt von 2500 ppb eingestellt. Nach 200 Stunden Versuchszeit wurde in beiden Versuchen der Sauerstoffgehalt auf 200 ppb umgestellt. Durch diese Versuchsführung wurde erreicht, daß die Rohre im ersten Fall zunächst unvollständig passiv und im zweiten Fall mit großer Sicherheit von Anfang an vollständig passiv waren. Die Verringerung des Sauerstoffgehaltes von 2500 ppb auf 200 ppb übte keinen Einfluß auf den Eisenaustrag aus. Dagegen wurden durch die Umstellung von nahezu sauerstofffreiem Wasser auf einen Sauerstoffgehalt von 200 ppb die Eisenausschwemmraten drastisch abgesenkt (Abbildung 71).

6.5.2.2.1 Morphologie der Innenoberflächen von Rohren NW 20

Im Falle des Versuches mit anfangs hohem Sauerstoffgehalt schimmerte die Innenoberfläche blau. Doch zeigten sich schon dem unbewaffneten Auge zahlreiche braunrote Korrosionspusteln. In dem zu Anfang mit sauerstofffreiem Wasser durchströmten Rohr war die Anzahl der braunroten Korrosionsprodukte dagegen so hoch, daß die gesamte Innenoberfläche braunrot erschien. Diese braunroten Korrosionspusteln bestehen, wie man im Rasterelektronenmikroskop erkennt, aus einer Anhäufung von plättchen-

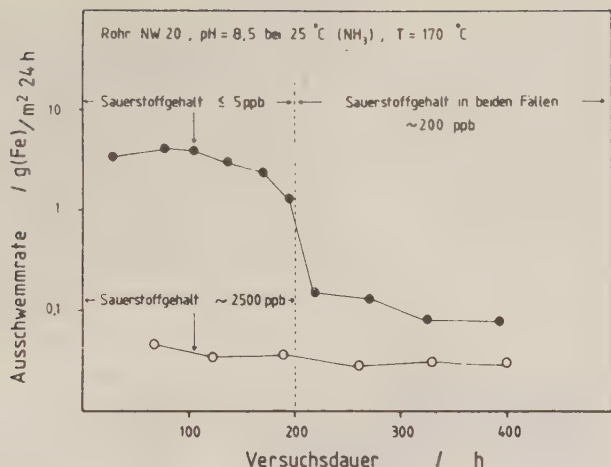


Abb. 71:

Eisenausschweimraten als Funktion der Versuchszeit von Rohren NW 20 bei Variation des Sauerstoffgehaltes

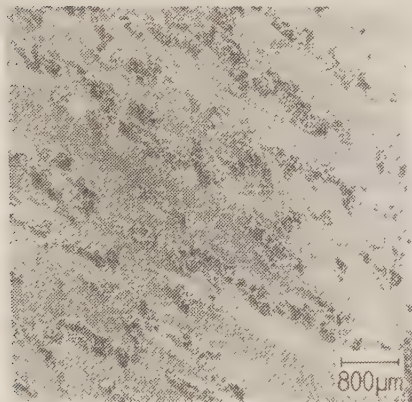


Abb. 72:

Korrosionsprodukte auf der Oberfläche (Farbe braunrot)

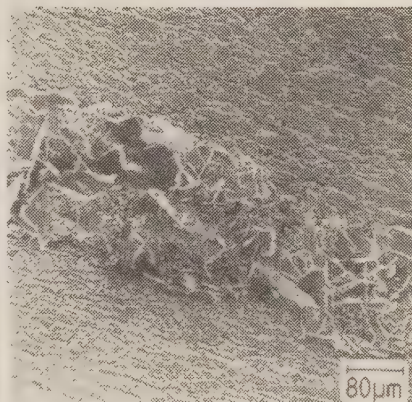


Abb. 73:

Plattenförmige Kristalle

förmigen Kristallen und dazwischenliegenden wesentlich kleineren kubischen Kristallen (Abbildung 72 und 73).

Querschliffe davon zeigen, daß unter den Korrosionspusteln aus plättchenförmigen Kristallen häufig Hohlräume liegen, von denen aus der Stahl durch Korrosion angegriffen wird (Abbildung 74).

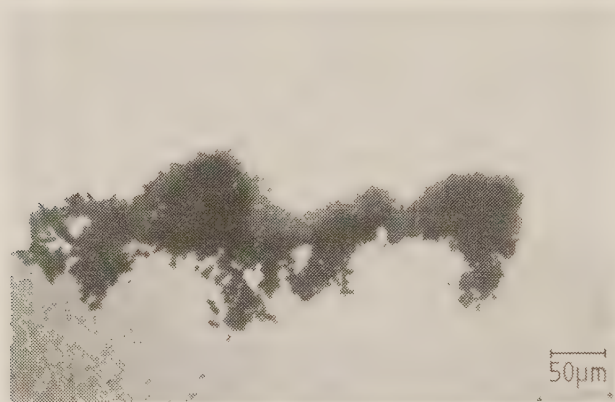


Abb: 74:

Von Hohlräumen unter den Korrosionspusteln
ausgehender Angriff am Stahl

Durch zahlreiche nebeneinanderliegende Pusteln kann schließlich eine zusammenhängende mehrlagige Deckschicht entstehen.

Die braunroten Korrosionspusteln lassen sich mit inhibierter HCl (Ferro Clean) leicht abbeizen. Unter Oberflächenbereichen, die mit braunroten Korrosionsprodukten bedeckt waren, wird dann der eher flächige Angriff an Stahl sichtbar (Abbildung 75).

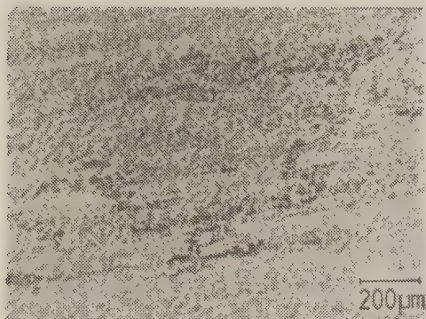


Abb. 75:

Angriff unter den Korrosionspusteln nach Beizen mit inhibierter HCl

6.5.2.2.2 Zusammensetzung der braunroten Deckschichten

Bei der Röntgenanalyse von abgekratztem Belagsmaterial wurde wiederum nur Magnetit eindeutig nachgewiesen. Im Rasterelektronenmikroskop sind jedoch Kristalle von unterschiedlichem Habitus eindeutig sichtbar. Das könnte bedeuten, daß die plättchenförmigen Kristalle aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bestehen, da Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ röntgenographisch nur schwer zu trennen sind ⁽¹⁰³⁾. Zugleich kann $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-FeOOH}$ ausgeschlossen werden, da diese von Magnetit gut unterscheidbare Röntgenreflexe liefern ⁽¹⁰³⁾.

Weil aus Eisen-II-haltigen Lösungen zunächst $\gamma\text{-FeOOH}$ abgeschieden wird, das dann erst beim Erhitzen im Vakuum zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entwässert wird ⁽³⁰⁾, erscheint es jedoch nicht wahrscheinlich, daß die Plättchen aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bestehen. $\gamma\text{-FeOOH}$ ist aber röntgenographisch von Magnetit unterscheidbar ⁽¹⁰³⁾. Möglicherweise ist jedoch nur die Menge von Material mit abweichender Struktur zu klein, um eindeutige Röntgenreflexe zu liefern. Das ist umso wahrscheinlicher, weil bei genügend hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop Anzeichen für eine Umwandlung der plättchenförmigen Kristalle in kubische Kristallite gefunden werden (Abbildung 76).

Hinweise auf eine Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ zu Magnetit werden auch in der Literatur über das atmosphärische Rosten des Eisens gefunden ^(104,132). Thermodynamisch ist die Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$

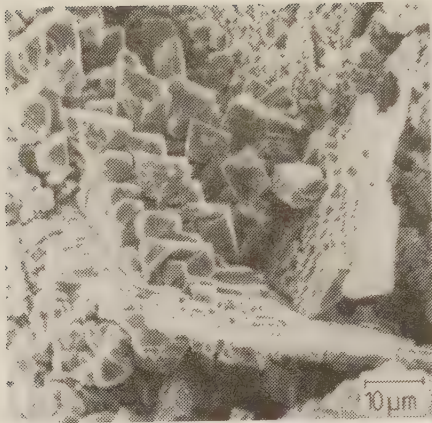
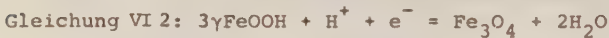


Abb. 76:

Umwandlung der plättchenförmigen Kristalle in Magnetit

zu Magnetit nach Gleichung VI 2 sicherlich möglich.



$$\text{VI 2a: } E = 0,794 - 0,059 \text{ pH (bei RT)} \quad (12)$$

Für das weitere wird deshalb davon ausgegangen, daß unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen entstandene braunrote Deckschichten aus Magnetit und γ -FeOOH bestehen.

6.6 Diskussion der Ergebnisse aus Durchströmungsversuchen

6.6.1 Schichtbildungsmechanismen auf Stahl in nahezu sauerstofffreiem Wasser

Durch das Zusammenwirken von Sauerstoffkonzentration und hydrodynamischen Parametern auf die Einstellung des freien Korrosionspotentials (vgl. Kapitel 6.4.1) kann dieses in einem Bereich von einigen hundert Millivolt zwischen Wasserstoffentwicklung und vollständiger Passivität eingestellt sein. Sowohl der Fall der vollständigen Passivität bei ausreichendem Sauerstoffangebot als auch der Fall der Deckschichtbildung in nominell sauerstofffreiem Wasser stellen daher Grenzfälle dar.

Für den letzten Fall wurde gezeigt, daß die Oberfläche von einer sehr feinkristallinen Magnetitschicht bedeckt ist. Da die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristalliten wie ein System untereinander verbundener Kanäle wirken (105), gelangt über diese Kanäle Wasser an die Metalloberfläche. Dadurch wird dort die Möglichkeit zu elektrolytischer Auflösung von Eisen geschaffen. Durch die anodische Eisenauflösung an aktiven Stellen steigt die Eisen-II-Konzentration an der Metalloberfläche. Schließlich kann praktisch am Ort der Eisenauflösung aus gesättigter Eisen-II-Lösung Magnetit ausgeschieden werden. Gleichzeitig wird wegen des großen Unterschiedes zwischen der Eisen-II-Konzentration an der Metalloberfläche und der Eisen-II-Konzentration in der Strömung ein Teil des zweiwertigen Eisens durch die Kanäle abdiffundieren.

Da der Diffusionsgeschwindigkeitsbestimmende Eisen-II-Konzentrationsgradient von der Deckschichtdicke abhängt, schützt die Deckschicht umso besser, je dicker sie ist. Ein derartiger Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmender Diffusion durch Poren wurde auch für die Bildung der inneren mikroporösen Schicht von sogenannter Potter-Mann-Schichten in heißer Natronlauge vorgeschlagen (106, 107, 108, 42). Die zugehörige kathodische Teilreaktion - bei völliger Sauerstofffreiheit die Wasserstoffentwicklung - kann räumlich getrennt auch an der Oberfläche der Deckschicht stattfinden, weil Magnetit sehr gute Elektronenleitfähigkeit besitzt. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität müssen aber negativ geladene Ionen durch die Kanäle zur Metalloberfläche hin wandern. Die Wanderung von Anionen durch die Magnetitschicht konnte prinzipiell nachgewiesen werden, indem gezeigt wurde, daß selbst bei sehr geringer Chloridkonzentration im strömenden Wasser eine Anreicherung von Chlorionen an der Metalloberfläche stattfindet (105, 109, 110, 111). Im Falle des Ladungsausgleichs durch Chlorionen muß wegen der Hydrolyse des zweiwertigen Eisens

mit der Ansäuerung des Porenelektrolyten gerechnet werden (112). Trotz der Hydrolysenreaktion wird sich dagegen im Falle reinen Wassers der pH-Wert in den Kanälen nicht verändern, da hier zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität nur Hydroxylionen zur Verfügung stehen. Schematisch sind die zur Schichtbildung in reinem Wasser führenden Reaktionen in Abbildung 77 dargestellt. In dieser schematischen Darstellung bleiben mögliche komplizierte Zwischenschritte über Kolloide und Gele bei der Bildung von Magnetit unberücksichtigt. Bei der Magnetitbildung kann Wasserstoff im Inneren der Deckschicht entstehen. Dieser Wasserstoff wird als Ursache dafür angesehen, daß die gebildeten Magnetitkristalle nicht zusammenwachsen (113).

6.6.1.1 Einfluß der Rohrströmung auf die Deckschichtbildung in sauerstofffreiem Wasser

Wie Versuche z.B. bei 140°C zeigen, erreicht bei Reynoldszahlen um 80.000 die Deckschichtdicke nach Versuchszeiten über 600 Stunden etwa 4 μm . Aus den nach 600 Stunden nahezu stationären Eisenausschwemmraten berechnet man mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes für diesen Fall die Eindringgeschwindigkeit der Eisenauflösungsfront zu 0,05 $\mu\text{m}/24 \text{ h}$. Das entspricht einem Eisenauflösungsstrom von 0,015 A/m^2 . Dagegen erreicht die Deckschichtdicke bei Reynoldszahlen über 100.000 bei 140°C nach der gleichen Zeit nur 1,5 bis 2 μm . Hier berechnet man ebenfalls aus stationären Eisenausschwemmraten jedoch die Eindringgeschwindigkeit der Auflösungsfront zu 0,25 $\mu\text{m}/24 \text{ h}$, entsprechend einem Eisenauflösungsstrom von 0,13 A/m^2 . Stationäre Eisenausschwemmraten können sich nur einstellen, wenn die Deckschichtdicke zeitlich konstant ist. Das erfordert aber, daß die Deckschicht auf ihrer Oberseite ständig abgetragen wird. Da die Deckschicht aus einzelnen, nicht sehr fest aneinanderhaftenden Kristallen besteht, können sicherlich Kristalle von der turbulenten Strömung mitgerissen werden. Daher liegt es nahe anzunehmen, die Dicke der Deck-

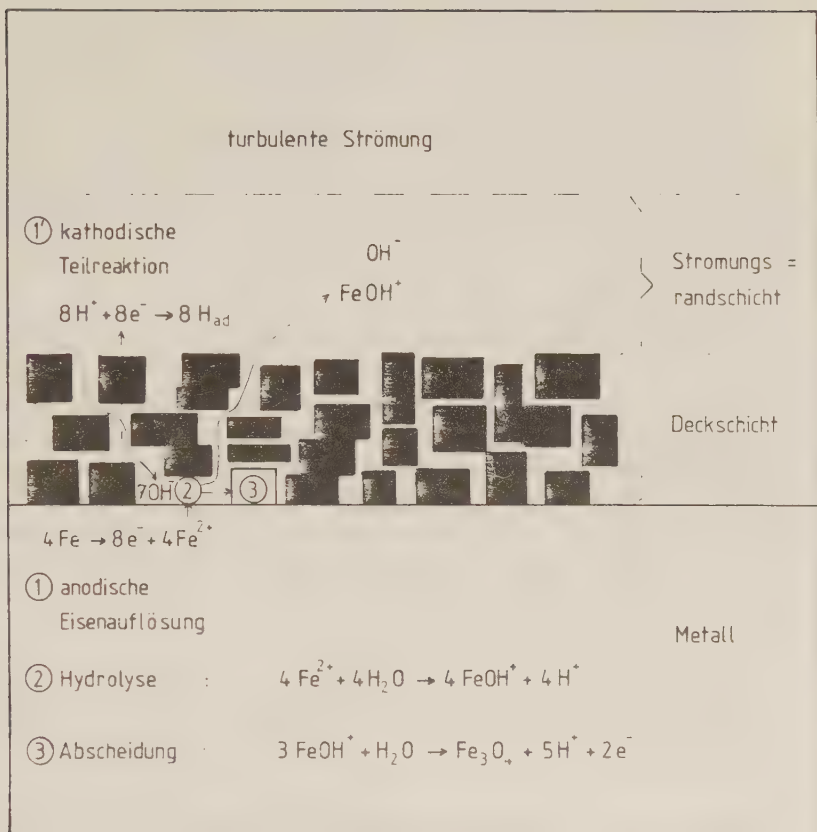


Abb. 77:

Schematische Darstellung zur Deckschichtbildung in nominell sauerstofffreiem reinem Wasser

schicht D werde begrenzt durch die Dicke δ_0 der hydrodynamischen Zähigkeitsunterschicht.

$$\text{Gl. VI 3: } D \propto \delta_0$$

Innerhalb der Zähigkeitsunterschicht finden nämlich keine turbulenten Verwirbelungen der Strömung mehr statt (114). Die Dicke δ_0 der Zähigkeitsunterschicht ist proportional zur Dicke δ der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht. Exakte Berechnungen für turbulente Strömungsverhältnisse sind aber bislang nicht möglich. Jedoch gelten die folgenden Beziehungen (114):

$$\text{Gl. VI 4: } \delta_0 \propto \delta$$

$$\text{Gl. VI 5: } \delta < \delta_0$$

Für die stationäre Deckschichtdicke D ist daher eine Abhängigkeit von der Reynoldszahl Re , der Prantl'schen Zahl Pr und dem Rohrdurchmesser l zu erwarten, derart, wie sie für die Dicke der Diffusionsgrenzschicht δ z.B. bei Vetter (115) angegeben wird.

$$\text{Gl. VI 6: } D \propto l \cdot Re^{-0,9} \cdot Pr^{-0,33}$$

Da die Eisenmenge, die durch die Poren in der Deckschicht abdiffundiert, wiederum von der Dicke der Deckschicht abhängt, ist auch für stationäre Eisenausschwemmraten eine derartige Abhängigkeit zu erwarten.

Offenbar können dort, wo die Zähigkeitsunterschicht genügend dick ist, einzelne Kristalle auf der Oberfläche wachsen und eine der Potter-Mann-Schicht ähnliche Doppelschicht ausbilden.

6.6.1.2 Einflüsse auf den Eisenaustrag bei Durchströmungsversuchen in nominell sauerstofffreiem Wasser

Aus Durchströmungsversuchen mit nominell sauerstofffreiem Wasser berichten andere Autoren (36, 37, 38, 116) von einem Maximum des Eisenaustrags im Temperaturbereich zwischen 130°C und

180°C. Dieses Verhalten wird durch die eigenen Versuche bestätigt. Ein temperaturabhängiges Maximum der Korrosionsgeschwindigkeit kann jedoch aus thermodynamischen Überlegungen allein nicht hergeleitet werden. Es gelingt aber, wie im folgenden dargelegt, die Erklärung eines Maximums, wenn außer thermodynamischen Größen der Einfluß der hydrodynamischen Parameter berücksichtigt wird.

Bei Durchströmungsversuchen ist das Potential des Stahles das freie Korrosionspotential. Wenn das Wasser Spuren von Sauerstoff enthält, ist die Einstellung des freien Korrosionspotentials in besonderem Maße von der Strömung abhängig, weil von der Strömung die Größe des Sauerstoffdiffusionsgrenzstromes bestimmt wird (siehe Anhang). Das freie Korrosionspotential wird durch den steigenden Sauerstoffreduktionsstrom in anodische Richtung verschoben (vgl. Kapitel 6.4.1). Je anodischer aber das Elektrodenpotential ist, umso geringer ist die Gleichgewichtslöslichkeit des Magnetits (vgl. Kapitel 6.2). Das heißt, durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird die Abnahme der Löslichkeit von Magnetit mit steigender Temperatur gegenüber völlig sauerstofffreiem Wasser beschleunigt. Als Beispiel für dieses Verhalten sind in Abbildung 78 unter Berücksichtigung

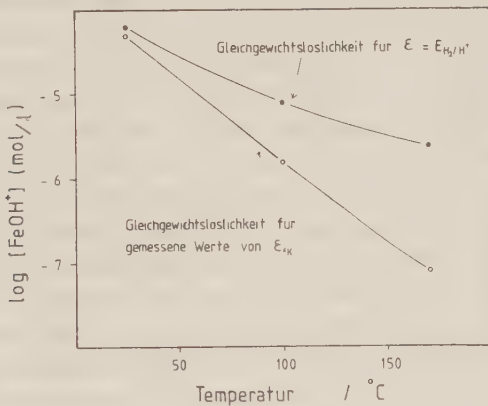


Abb. 78:

Berechnete Gleichgewichtslöslichkeiten von Magnetit als Funktion der Temperatur für leicht ammoniakalisches Wasser mit $\text{pH}=8,5$ bei Raumtemperatur und $\text{pH}_2 = 1 \text{ bar}$.

der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Abb. 36) nach Gleichung III 8a berechnete Werte für die Gleichgewichtslöslichkeit von Magnetit dargestellt. Für die Berechnung der FeOH^+ -Gleichgewichtskonzentrationen wurden einmal die in nahezu sauerstofffreiem Wasser gemessenen freien Korrosionspotentiale als Elektrodenpotentiale eingesetzt. Für den Fall völlig sauerstofffreien Wassers wurden die FeOH^+ -Gleichgewichtskonzentrationen abgeschätzt. Da zur Abschätzung als Elektrodenpotential vereinfachend das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode (entsprechend der Linien a in den Abbildungen 33 bis 35) eingesetzt wurde, sind diese Werte sicherlich zu klein. Man sieht jedoch in Abbildung 78, daß in völlig sauerstofffreiem wie auch in Wasser, das Spuren von Sauerstoff enthält, die Gleichgewichtslöslichkeit von Magnetit mit steigender Temperatur stetig abnimmt.

Aus hydrodynamischen Daten wird berechnet, daß die Dicke der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht δ bei gleichbleibendem Wasserdurchsatz im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150°C stark abnimmt und sich über 150°C nur noch wenig ändert (siehe Anhang). Durch die Abnahme der Dicke der hydrodynamischen Randschichten wird die Abdiffusion von zweiwertigem Eisen von der Oberfläche ins Innere der Strömung beschleunigt. Da die Dicke der Diffusionsgrenzschicht bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf 150°C um etwa 50% abnimmt, erscheint dieser Effekt groß gegenüber der Abnahme der Gleichgewichtslöslichkeit von Magnetit. In diesem Temperaturbereich wird bei Temperaturerhöhung die Eisenabgabe an das Wasser ansteigen. Über 150°C bleibt die Diffusionsgrenzschichtdicke weitgehend unbeeinflusst von der Wassertemperatur. Die Abdiffusion von zweiwertigem Eisen ist dann hauptsächlich nur noch vom Diffusionskoeffizienten abhängig. In diesem Temperaturbereich wird die Abnahme der FeOH^+ -Gleichgewichtskonzentration überwiegen und die Eisenabgabe in der Strömung bei Temperaturerhöhung abnehmen. Das heißt, daß bei Durchströmungsversuchen

mit nominell sauerstofffreiem Wasser im Temperaturbereich zwischen 100 und 200°C mit einem Maximum der Eisenabgabe zu rechnen ist. Von den hydrodynamischen Parametern und vom Sauerstoffgehalt des Wassers wird die Temperaturlage des Maximums bestimmt werden. Wegen der Abhängigkeit der Gleichgewichtslöslichkeit des Magnetits vom pH-Wert werden unter gleichen hydrodynamischen Bedingungen mit steigendem pH-Wert die maximalen Eisenausschwemmraten abnehmen.

6.6.2 Schichtbildungsmechanismen in sauerstoffhaltigem Wasser

Schon früher wurde vermutet, daß ungeschützter schwarzer Stahl in sauerstoffhaltigem Wasser nur bei dauernd gleichmäßiger schneller Strömung eine wirksame Schutzschicht ausbildet (117 und dortige Literatur). Bei der Diskussion dieser Frage unter dem Gesichtspunkt der Rolle sogenannter Evan'scher Belüftungszellen (118) stellt Kaesche die folgende Arbeitshypothese auf: Im Falle einer nominell glatten Rohrwand können zufällige kleinere Unebenheiten die Wasserströmung hinreichend stören, um die Bildung und Stabilisierung von Evans-Zellen grundsätzlich zu ermöglichen. Die Größe einer einzelnen Zelle, die durch den Abstand der Mitten von Anoden- und Kathodenflächen gekennzeichnet ist, wird dann im wesentlichen durch die Dicke der hydrodynamischen Diffusionsgrenzschicht begrenzt. In gleichmäßig und schnell strömendem Wasser kann die hydrodynamische Grenzschicht so dünn werden, daß die Abmessungen möglicher Belüftungszellen praktisch gegen Null gehen. Damit ist aber der Korrosionsmechanismus vom Grenzfall der gleichmäßigen Korrosion praktisch ununterscheidbar (117). Es wird jedoch dort die Ausbildung von Belüftungszellen nur für den Fall chloridhaltiger alkalischer Lösungen diskutiert. Im folgenden wird dargelegt, daß auch in völlig chloridfreiem neutralem bis alkalischem Wasser die Ausbildung von Belüftungszellen möglich ist und zu signifikanten Veränderung der Deckschichten führen kann.

Wie in Kapitel 6.4 argumentiert, kann das freie Korrosionspotential auch einer unvollständig passiven Elektrode in sauerstoffhaltigem Wasser in einem Potentialbereich eingestellt sein, wo an der Oberfläche aus zweiwertiges Eisen enthaltender Lösung dreiwertiges Eisenoxidhydrat abgeschieden wird. In diesem Potentialbereich ist die Sauerstoffreduktion alleinige kathodische Teilreaktion.

Als anodische Teilreaktion findet die Auflösung zu zweiwertigem Eisen statt, das bei unvollständig passiven Elektroden durch Poren in der Deckschicht abdiffundieren kann. An und für sich wird wegen der unter diesen Bedingungen gegenüber völlig sauerstofffreiem Wasser geringen Löslichkeit der Eisenoxide die Schutzwirkung der Deckschicht verbessert. Wenn jedoch die Strömung so langsam ist, daß innerhalb der Zähigkeitsunterschicht stabiles Wachstum größerer γ -FeOOH Plättchen möglich ist, kann die Morphologie der Oberfläche merklich verändert werden. Reaktionsschritte, die zur Abscheidung von γ -FeOOH führen, sind in Abbildung 79 schematisch dargestellt. Es können sich zwar überall auf der Oberfläche plättchenförmige Kristalle bilden. Bevorzugte Stellen für das Wachstum von γ -FeOOH Plättchen werden aber dort sein, wo vermehrt gelöstes Eisen zur Verfügung steht. Als solche Stellen sind zum Beispiel zufällige Vertiefungen in der Oberfläche anzusehen, aus denen der Abtransport des gelösten Eisens verlangsamt ist. In Abbildung 79 ist skizziert, daß Unebenheiten durch die dort abgeschiedenen Korrosionsprodukte mehr und mehr vergrößert werden können. Schließlich können Störungen in der Oberflächenbeschaffenheit bedingen, daß der Antransport des Sauerstoffs zur Metalloberfläche ungleichmäßig wird. Letztlich von der Dicke der hydrodynamischen Zähigkeitsunterschicht wird es dann abhängen, ob so ausgeprägte Belüftungszellen entstehen können, wie in Abbildung 80 gezeichnet. Anodische Eisenauflösung findet dann überwiegend an Orten statt, die durch Abdeckung mit Korrosionsprodukten an Sauerstoff verarmt sind.

Als Kathoden wirken Oberflächenbereiche mit ungehindertem Sauerstoffzutritt. Aufgrund des Potentialgefälles zwischen kathodischen und anodischen Bezirken kann das Potential innerhalb der sauerstoffverarmten Bereiche so negativ werden, daß aus der wegen der anodischen Eisenauflösung hier stark Eisen-II-haltigen Lösung in der Hauptsache Magnetit ausgeschieden wird. Deshalb kann sich das Innere der Korrosionspusteln mit abgeschiedenem Magnetit anfüllen. Weil einmal ausgeschiedenes Eisenoxid sehr schwer löslich ist, bleibt die ursprüngliche Deckschicht unangegriffen.

Notwendige Voraussetzung zum Funktionieren einer Belüftungszelle ist die Möglichkeit zum elektrolytseitigen Ladungsausgleich. Sobald der Ladungsausgleich durch vollständiges Zuwachsen einer "Pustel" verhindert ist, muß die Eisenauflösung unter der Pustel zum Stillstand kommen. In Reinstwasser ist eine Veränderung des pH-Wertes in den sauerstoffverarmten Gebieten gegenüber dem äußeren pH-Wert nicht zu erwarten, da bei Fehlen anderer Anionen der Ladungsausgleich nur durch OH^- -Ionen stattfinden kann.

Eine wie in Abbildung 80 ausgebildete Korrosionspustel kann schließlich selbst als hinreichende Störung der gleichmäßigen Flüssigkeitsströmung innerhalb der hydrodynamischen Zähigkeitsunterschicht wirken, um in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft die Stabilisierung weiterer Belüftungszellen zu bedingen. Auf diese Weise entsteht letztendlich eine geschlossene mehrlagige Deckschicht aus Korrosionsprodukten, wie in Abbildung 81 zeichnerisch dargestellt. Wegen des großen Anteils plättchenförmiger Kristalle erscheint dem Auge eine derartige Schicht in der Aufsicht braunrot.

Ein Vergleich von Abbildung 81 mit Querschliffen von Deckschichten, die während des Betriebs in Kombifahrweise auf der Innenseite von Niederdruckvorwärmern aufgewachsen sind (Abb. 5), legt für deren Entstehung einen wie oben beschriebenen Mechanismus nahe. Eine auf diese Weise in reinem Wasser entstandene, mehrlagige Deckschicht aus Korrosionsprodukten wird we-

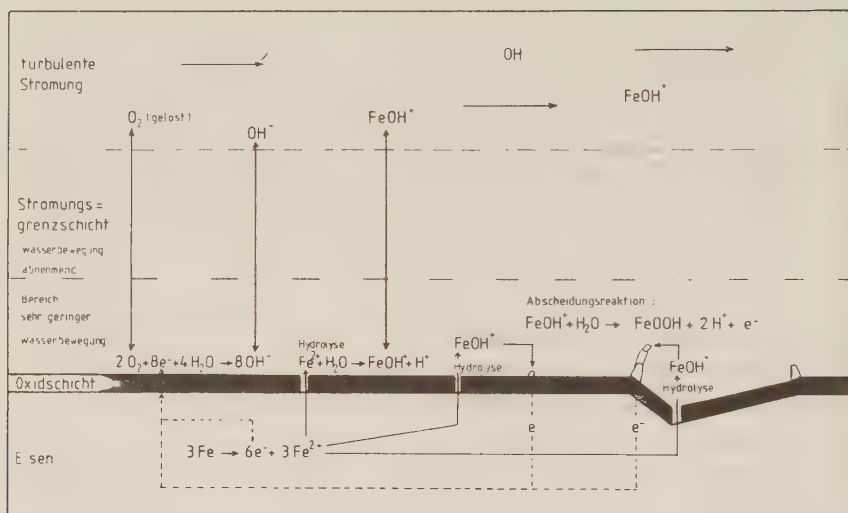


Abb. 79:

Schematische Darstellung der Reaktionsschritte zur Abscheidung von $\gamma\text{-FeOOH}$

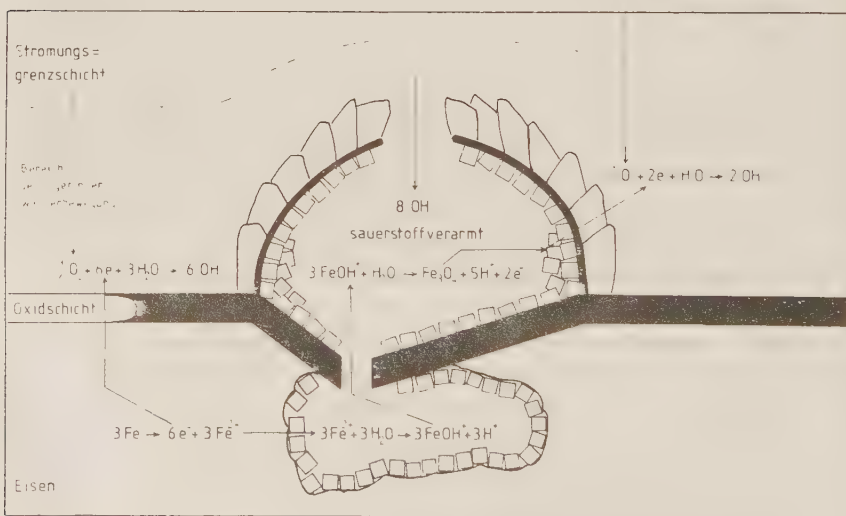


Abb. 80:

Schematische Darstellung zur Ausbildung von Belüftungselementen in reinem Wasser

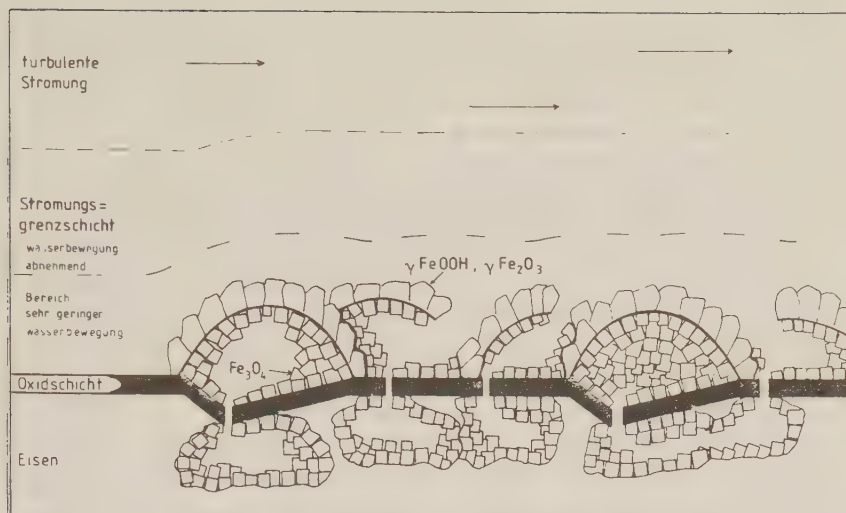


Abb. 81:

Schematische Darstellung zur Ausbildung einer mehrlagigen Deckschicht

gen der langen Diffusionswege für gelöstes Eisen zumindest bei gleichmäßigem Betrieb als sehr gute Korrosionsschutzschicht wirken.

Weil ein großer Teil des gelösten Eisens an der Oberfläche wieder abgeschieden wird, sind die Eisenausschwemmraten im Durchströmungsversuch sehr klein. Trotzdem wird mit Auswiegen des Gewichtsverlustes beim Abbeizen der Deckschichten ein Anstieg der Korrosionsraten gegenüber sauerstofffreiem Betrieb festgestellt werden.

Sobald das Wasser andere Anionen als OH-Ionen enthält, kann im Inneren der Korrosionspusteln Ansäuerung stattfinden. Wegen der dann zunehmenden Löslichkeit von Magnetit wird die Güte der Schicht als Korrosionsschutz abnehmen. Daher kann für diesen Fall eine Angabe eines allgemein gültigen unteren kritischen Gehalts von anionischen, zum Beispiel Chloridverunreinigungen, nicht gemacht werden.

6.7 Untersuchungen zum Lochfraß in chloridhaltigem Kesselspeisewasser

Chlorionen können am vollständig passiven Eisen Lochfraß auslösen. Der Korrosionsschutz durch vollständige Passivität kann dadurch aufgehoben werden. Bei gegebener Temperatur und Chlorionenkonzentration existiert ein typisches Lochfraßpotential ϵ_L als Schwellpotential für das Auftreten dieser Korrosionsspielart ⁽²⁰⁾. Mit zunehmender Chloridkonzentration und, wie für verschiedene Stähle gezeigt wurde, bei konstanter Chloridkonzentration mit steigender Temperatur ^(119, 120), wird das Lochfraßpotential ϵ_L negativer. Vom pH-Wert der Lösung ist das Lochfraßpotential im allgemeinen unabhängig ⁽²⁰⁾. Als Grenzkonzentration, unterhalb der zum Beispiel in 1 N Schwefelsäure bei Raumtemperatur überhaupt kein Lochfraß mehr auftritt, wird von Engell und Stolica ⁽¹²¹⁾ $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l NaCl angegeben. In der Regel wird in der Praxis das Auftreten von Lochfraß letztlich dann ausbleiben, wenn in einer chloridhaltigen Lösung das Lochfraßpotential ϵ_L positiver liegt, als das freie Korrosionspotential ⁽²⁰⁾. Die Tatsache, daß in Durchströmungsversuchen gelöster Sauerstoff den Stahl bei allen Temperaturen vollständig zu passivieren vermag, wobei sich das freie Korrosionspotential gut reproduzierbar einstellt, sollte es ermöglichen, kritische Chloridkonzentrationen zu ermitteln, mit denen ϵ_L gerade gleich oder wenig negativer wird als das freie Korrosionspotential. Ab der kritischen Chloridkonzentration sollte dann in Durchströmungsversuchen Lochfraß auftreten.

6.7.1 Meßergebnisse zum Lochfraß an unlegiertem Stahl

6.7.1.1 Elektrochemische Messungen

Zunächst wurden an Elektroden aus St 35.8 Lochfraßpotentiale in stickstoffgespülten 0,1 n Boratpuffern mit pH 7 bei vorgegebener Chloridkonzentration in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur bestimmt (Abbildung 82). Die Messung erfolgte

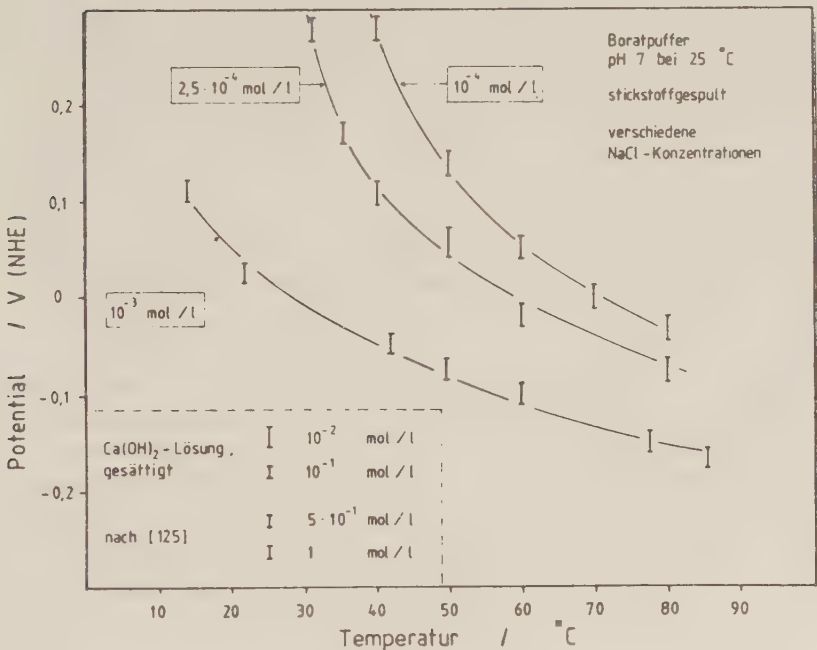


Abb. 82:

Einfluß der Temperatur auf das Lochfraßpotential E_L von Eisen (galvanostatische Messungen)

wegen der sehr niedrigen NaCl-Konzentrationen galvanostatisch, denn die galvanostatische Meßmethode gilt als einfachste ⁽¹¹²⁾ und zugleich schärfste elektrochemische Prüfmethode, die Potentialwerte liefert, unterhalb derer mit größter Wahrscheinlichkeit kein Lochfraß mehr auftritt ⁽¹²³⁾. Es konnte nachgewiesen werden ⁽¹²⁴⁾, daß sich auch durch mechanische Verletzung der Oberfläche bei galvanostatischer Lochfraßpotentialmessung der gemessene Potentialwert nicht weiter in negative Richtung verschiebt. Nach einiger Zeit galvanostatischer Belastung am Lochfraßpotential wird punktförmiger Korrosionsangriff sichtbar. Die Zeitdauer bis zum Sichtbarwerden von Lochfraß sowie die Intensität des Angriffs hingen von der Größe des aufgeprägten Stromes, von der Versuchstemperatur und von der NaCl-Konzentration ab ⁽¹²⁴⁾. Mit NaCl-Konzentrationen $< 10^{-3}$ mol/l war bei Raumtemperatur die Messung eines Lochfraßpotentials nicht mehr möglich.

In Abbildung 82 sind zum Vergleich Lochfraßpotentiale eingezeichnet, die in sauerstofffreier $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung mit höheren Chloridgehalten bei Raumtemperatur an unlegierten Stahlelektroden von Kaesche ⁽¹²⁵⁾ ermittelt wurden.

Man sieht in Abbildung 82 erstens, daß bei allen vorgegebenen Temperaturen das Lochfraßpotential mit steigender Chloridkonzentration negativer wird und zweitens, daß mit konstanter Chloridkonzentration das Lochfraßpotential mit steigender Temperatur negativer wird.

6.7.1.2 Durchströmungsversuche zur Bestimmung des kritischen NaCl-Gehaltes

Zur Bestimmung von kritischen Chloridkonzentrationen in strömendem Wasser bei höheren Temperaturen wurde eine Reihe von Durchströmungsversuchen mit Rohren NW 6 in sauerstoffhaltigem Wasser ($\text{CO}_2 \geq 500$ ppb) unter Zudosierung von NaCl-Lösung

durchgeführt. Versuche mit höherem NaCl-Gehalt als 400 µg/l wurden, um die größere Anlage zu schonen, nur in der kleinen, überwiegend aus Glas bestehenden Apparatur, durchgeführt. In der kleineren Durchströmungsanlage konnten, wegen des niedrigeren Wasserdurchsatzes, nur Reynoldszahlen bis 35.000 erreicht werden.

Gegenüber Durchströmungsversuchen in chloridfreiem Wasser waren die Eisenausschwemmraten in keinem Fall erhöht. Nach 100 Stunden Versuchszeit wurden die Proben ausgebaut. Die Untersuchung der in Längsrichtung halbierten Rohre auf Korrosionsangriff erfolgte optisch unter dem Stereomikroskop und im Rasterelektronenmikroskop. Im Falle lochfraßartigen Angriffs waren jedoch schon mit unbewaffnetem Auge winzige rote Punkte auf der bläulich schimmernden Oberfläche zu erkennen. Die Abbildungen 83 und 84 zeigen REM-Aufnahmen von typischen Korrosionsangriffsstellen von Rohren aus der großen Anlage. Die punktförmigen Angriffsstellen sind oben offen und haben einen Hof von roten Korrosionsprodukten. Diese roten Korrosionsprodukte ließen sich - anders als die braunroten, in chloridfreiem Wasser entstandenen Korrosionspusteln - in inhibierter HCl nicht auflösen. Das könnte bedeuten, daß unter diesen Bedingungen offenbar die stabilen α -Modifikationen der Eisenoxide gebildet werden. Im Querschliff (Abbildung 85) zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei dem in Kapitel 6.6.4 beschriebenen Angriff am Stahl. Es fehlt hier jedoch, vermutlich wegen der hohen Strömungsgeschwindigkeit, die elektrolytseitige Abdeckung.

Wegen der niedrigeren Reynoldszahlen in der kleinen Apparatur können dort nach Überschreiten der kritischen NaCl-Konzentration klassische Evans-Elemente ausgebildet werden (Abbildung 86).

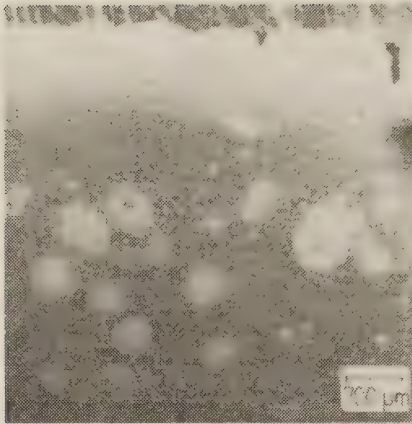


Abb. 83:

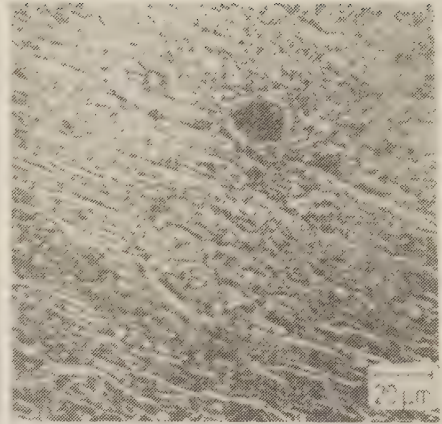


Abb. 84:

Lochfraßkorrosion in Rohren aus St 35.8 nach Versuchen bei
140°C; 350 µg/l NaCl; pH = 7 bei 25°C; $\text{CO}_2 \geq 200$ ppb;
Re = 108.000

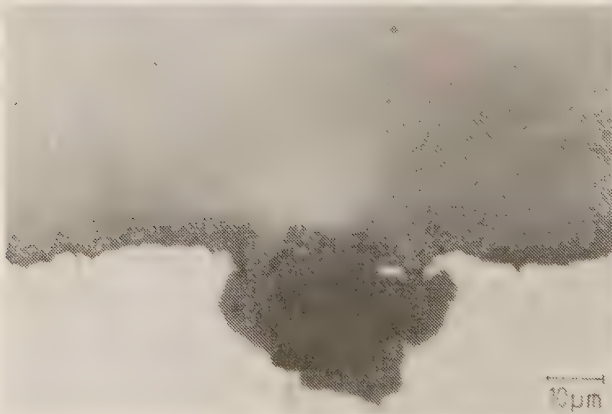


Abb. 85:

Lochfraßstellen im Querschliff, Versuchs-
parameter wie bei Abb. 83 und 84.



Abb. 86:

Ausbildung klassischer Belüftungselemente
bei $Re = 35.000$ (nach (124))

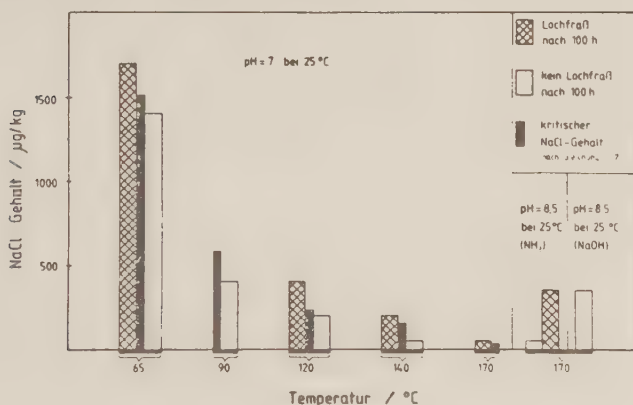


Abb. 87:

Versuchsergebnisse zur Bestimmung der kritischen lochfräßerzeugenden Chloridkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. Angabe des "kritischen NaCl-Gehalts" nach Formel VI 7.

bis zu welchem NaCl-Gehalt bei den Durchströmungsversuchen mit neutralem Wasser der Korrosionsschutz durch vollständige Passivität erhalten blieb und ab welchem NaCl-Gehalt Korrosionsangriff beobachtet wurde, ist in einem Histogramm (Abbildung 87) aufgetragen.

Ferner sind in Abbildung 87 Ergebnisse aus Durchströmungsversuchen mit leicht alkalisiertem Wasser bei Verwendung unterschiedlicher Alkalisierungsmittel eingetragen. Man sieht, daß in Durchströmungsversuchen bei 170°C der lochfraßerzeugende kritische Kochsalzgehalt vom pH-Wert des Wassers und von der Art des Alkalisierungsmittels abhängig war. Nach Alkalisierung auf pH 8,5 bei Raumtemperatur mit Ammoniaklösung trat im Durchströmungsversuch bei 170°C mit einem NaCl-Gehalt von 50 µg/l kein Lochfraß auf, wohl aber mit einem NaCl-Gehalt von 350 µg/l. Dagegen wurde nach Alkalisierung mit Natronlauge auch mit 350 µg/l NaCl kein Lochfraß beobachtet.

Die Angabe des kritischen NaCl-Gehaltes in Abbildung 87 erfolgte mit Hilfe der empirisch gewonnenen Formel VI 7

$$\text{VI 7: } \ln [\text{Cl}^-]_{\text{krit}} = -(8,25 + 0,036 T) \\ T \text{ in } ^\circ\text{C}; [\text{Cl}^-] \text{ in mol/kg}$$

Die Formel VI 7 wurde durch diejenige Gerade bestimmt, die in Abbildung 88 das Gebiet mit den Bedingungen unter denen Lochfraß beobachtet wurde von dem Gebiet trennt, wo kein Lochfraß auftrat. Zum Vergleich mit elektrochemisch bestimmten Bedingungen für das Auftreten von Lochfraß sind in Abbildung 88 zwei Punkte eingezeichnet, für die nach Abbildung 82 das Lochfraßpotential gerade dem Gleichgewichtspotential $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (+0,17 V) entspricht. Ferner ist in Abbildung 88 die von Engell und Stolica ⁽¹²¹⁾ angegebene untere Cl^- -Grenzkonzentration für das Auftreten von Lochfraß in 1 N Schwefelsäure bei Raumtemperatur eingetragen.

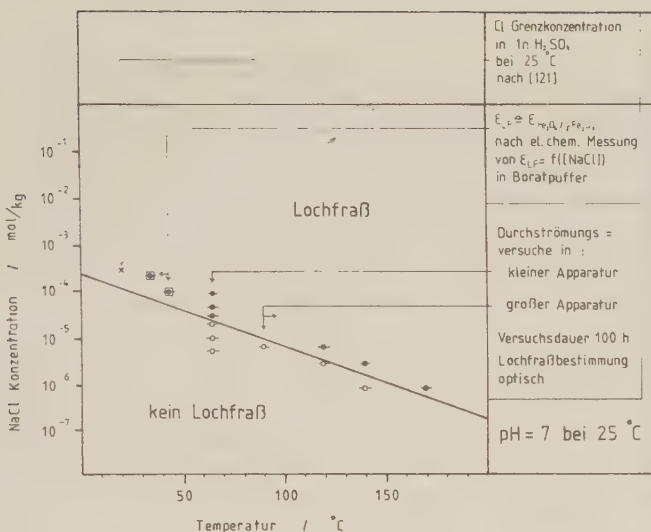


Abb. 88:

Kritische Kochsalzkonzentration als Funktion der Temperatur

6.7.2 Diskussion der Meßergebnisse zum Lochfraß in heißem Kesselspeisewasser

Die feste Einstellung des freien Korrosionspotentials an vollständig passiven Elektroden in sauerstoffhaltigem strömendem Wasser einerseits und die Verschiebung des Lochfraßpotentials ϵ_L bei vorgegebener Chloridkonzentration zu negativeren Werten mit steigender Temperatur andererseits führen zwingend dazu, daß außenstromlos in genügend sauerstoffhaltigem strömendem Wasser an Eiselektroden bei steigender Temperatur mit immer kleinerer Chloridkonzentration Lochfraß erzeugt werden kann. Da vollständige Passivität am Gleichgewichtspotential $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ einsetzt und die Überspannung für die Sauerstoffreduktion am Passivoxid offenbar temperatur-

abhängig ist, wird das freie Korrosionspotential bei konstanter Temperatur mit steigendem pH-Wert zu negativeren Werten verschoben (vgl. auch Abbildungen 38 und 53). Damit erklärt sich, warum der kritische Chloridgehalt durch Alkalisierung erhöht wird. Wegen des verschiedenen pH-Verlaufs bei Temperaturerhöhung in Ammoniak- und NaOH-dosiertem Wasser ist dann auch zu verstehen, daß die kritische Chloridkonzentration von der Art des Alkalisierungsmittels abhängt.

Von Effertz et al ⁽¹²⁶⁾ wird als oberster tolerierbarer Chloridgehalt für Speisewasser ein Wert von etwa 14 µg/l (entsprechend $4 \cdot 10^{-7}$ mol/l NaCl) angegeben. Mit diesem Chloridgehalt muß nach Formel VII 1 in bei Raumtemperatur neutralem Wasser schon ab 180°C mit Lochfraß an vollständig passiven Stahloberflächen gerechnet werden. Die Frage, ob dann in jedem Fall Schädigungen durch schnellen Lochfraß mit Ausbildung größerer scharfkantiger Löcher auftreten, kann nicht abschließend beantwortet werden. Es ist aber eher zu vermuten, daß anstelle tiefer, scharfkantiger Löcher auch hier im Laufe der Zeit mehr muldenartige Anfressungen entstehen. Trotzdem erscheint nach den vorliegenden Meßergebnissen der Korrosionsschutz durch vollständige Passivität für Temperaturen über 180°C eher zweifelhaft.

7. Schlußfolgerungen

Auf den Innenoberflächen wasserdurchströmter Stahlrohre werden, je nach den Versuchsbedingungen, unterschiedliche oxidische Deckschichten gefunden. Welche Eisenoxide gebildet werden können, hängt vom freien Korrosionspotential der Rohre ab. Abbildung 89 zeigt modellhaft eine anodische Teilstromspannungskurve von Eisen in Wasser. Diese Stromspannungskurve ist in Potentialbereiche aufgeteilt, die für das Auftreten der verschiedenen Deckschichtarten typisch sind. Für den Fall chloridhaltigen Wassers ist im Potentialbereich vollständiger Passivität ein Lochfraßdurchbruchspotential ϵ_L eingezeich-

net. Ferner ist die Möglichkeit zu kathodischem Schutz bei negativen Potentialen angedeutet. Wegen dessen Einfluß auf die Einstellung des freien Korrosionspotentials hängt es in erster Linie vom Sauerstoffangebot an der Oberfläche ab, welche Bedingungen im speziellen Fall vorliegen. Da das Sauerstoffangebot an der Oberfläche aber seinerseits stark von den Strömungsbedingungen abhängt, können allgemein gültige Angaben, genau ab welchem Sauerstoffgehalt des Wassers mit einer bestimmten Deckschichtart zu rechnen ist, nicht gemacht werden. Dementsprechend weit fallen deshalb Angaben auseinander, wenn das Korrosionsverhalten von Eisen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt beschrieben wird. Je nachdem, ob die Versuche in strömendem Wasser (3, 4), in langsam umgewälztem oder in stagnierendem Wasser durchgeführt wurden (5, 127, 128, 129), variieren die Angaben der Sauerstoffgehalte, mit denen letztlich gleiche Korrosionsprodukte erhalten werden, um Größenordnungen.

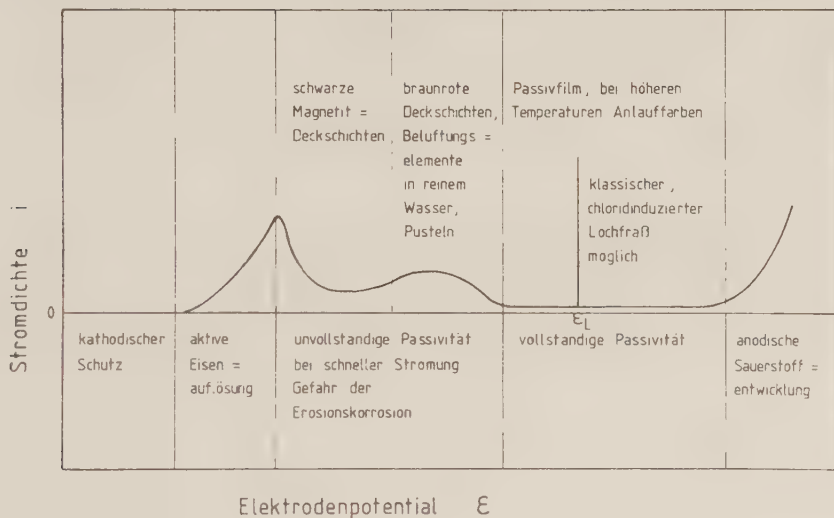


Abb. 89:

Schematische anodische Teilstromspannungskurve von Eisen in Kesselspeisewasser

Im Potentialbereich unvollständiger Passivität wirkt sich jede Anhebung des pH-Wertes wegen der dabei abnehmenden Magnetlöslichkeit positiv auf den Eisengehalt des Wassers aus. Deshalb ist die Eisenfracht des Wassers bei kombinierter Fahrweise gegenüber neutraler Fahrweise erheblich verringert. Da die im Potentialbereich unvollständiger Passivität gebildeten Deckschichten jedoch nicht sehr fest haften, besteht hier mit zu hoher Strömungsgeschwindigkeit (>2 m/s) die Gefahr der Erosionskorrosion (130, 131).

Vollständig passive Rohre sind durch den spontan aufwachsenden sehr dünnen Passivfilm besser gegen Erosionskorrosion beständig und erlauben daher höhere Strömungsgeschwindigkeiten. Das bedeutet für die Praxis, daß Rohre mit kleineren Nennweiten und dadurch günstigerem Preis eingesetzt werden könnten. Gleichzeitig wird durch die vollständige Passivität das Verhalten des unlegierten Stahls bezüglich der Eisenauflösung edelstahlähnlich. Nach den Richtlinien der VGB für Kesselspeisewasser ist es bei Blockanlagen mit Durchlaufkesseln jedoch wünschenswert, den Sauerstoffgehalt des Wassers vor dem Eintritt in den Kessel auf 150 ppb bis 300 ppb zu beschränken (2). Daher müssen in der Vorwärmerberohrung mindestens gleiche Strömungsverhältnisse herrschen, wie bei den hier durchgeführten Versuchen (NW 6, Strömungsgeschwindigkeit 3,9 m/s), um den Stahl vollständig zu passivieren. Nach den vorliegenden Ergebnissen besteht aber bei vollständig passiven Rohren in Speisewasser mit der bei der kombinierten Fahrweise zulässigen maximalen Leitfähigkeit bei Temperaturen über 180°C die Gefahr der Lochfraßkorrosion. Selbst wenn man davon ausgeht, daß Schäden durch tiefen Lochfraß eher unwahrscheinlich sind, ist zu erwarten, daß dann bei schnell durchströmten Rohren der Austrag von Korrosionsprodukten zunimmt. Abhilfe leisten könnte in diesem Falle die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit im Temperaturbereich über 180°C . Die Stahloberfläche wird dann zwar wegen des verminderten Sauerstoffantransports unvollständig passiv sein, jedoch ist der gute Korrosionsschutz weiterhin gewährleistet, solange Erosionskorrosion verhindert wird.

8. Anhang

8.1 Berechnung der Gleichgewichtspotentiale bei höheren Temperaturen

Aus thermodynamischen Daten bei Raumtemperatur und bei Kenntnis der Wärmekapazitäten bei höherer Temperatur T_2 kann mit Gleichung VIII 1 die freie Standard-Reaktionsenthalpie ($\Delta G^\circ_{T_2}$) bei T_2 berechnet werden (93).

Gl. VIII 1:

$$\Delta G^\circ_{T_2} = \Delta G^\circ_{T_1} - \Delta \bar{S}^\circ_{T_1} \Delta T - T_2 \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta \bar{C}_p}{T} \right) dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p dT$$

Die partielle molare Wärmekapazität $\bar{C}_{pi}$ von ionalen Reaktionspartnern kann nach einem von Criss und Cobble entwickelten Näherungsverfahren ermittelt werden (94).

Danach gilt für die Wärmekapazität $\bar{C}_{pi}$ bei Erhöhung der Temperatur von 25°C auf T_2 Gleichung VIII 2:

Gl. VIII 2:

$$\bar{C}_{pi}(T_2) = \frac{\bar{S}^\circ(T_2) - \bar{S}^\circ(25^\circ\text{C})}{\ln(T_2/298,15)}$$

Der Entropieterm $\bar{S}^\circ(T)$ ist dabei auf eine "absolute Entropieskala" bezogen und wird mit den Gleichungen VIII 3 und VIII 4 aus der "konventionellen Entropie" ($\bar{S}^\circ(25^\circ\text{C})$) erhalten, weil für die Entropie von Wasserstoffionen ($\bar{S}^\circ_{H^+}(25^\circ\text{C})$) ein Wert von -5 cal/mol Grad eingesetzt werden muß (95, 96).

Gl. VIII 3:

$$\bar{S}^\circ(25^\circ\text{C}) = \bar{S}^\circ(25^\circ\text{C}) - 5_z$$

Gl. VIII 4:

$$\bar{S}^\circ(T_2) = a(T) + b(T) \quad \bar{S}^\circ(25^\circ\text{C})$$

In Gleichung VIII 3 wird die Ladung z der betreffenden Ionen mit Vorzeichen eingesetzt. Werte für a und b in Gleichung VIII 4 sind für die einzelnen Ionensorten tabelliert ⁽⁹⁴⁾. Damit ergibt sich Gleichung VIII 5 für die Änderung von G° bei Temperaturerhöhung von 25°C und T_2 .

Gl. VIII 5:

$$\Delta G^\circ(T_2) - \Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = -\Delta \bar{S}^\circ(25^\circ\text{C})(T_2 - T_1) + \\ + \Delta \bar{C}_P(T_2) (T_2 - T_1) - T_2 \ln \frac{T_2}{298,15}$$

Mit Gleichung VIII 6 wird schließlich das "Standardgleichgewichtspotential" bei T_2 erhalten.

Gl VIII 6:

$$E^\circ(T_2) = \Delta G^\circ_{T_2} / zF$$

Das Gleichgewichtspotential berechnet sich dann nach der Nernst'schen Gleichung (Gleichung VIII 7).

Gl. VIII 7:

$$E(T_2) = E^\circ(T_2) + \frac{RT_2}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

3.2 Abschätzung der Dicke der adhärrierenden Flüssigkeitsgrenzschicht bei turbulenter Strömung in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine exakte Berechnung der adhärrierenden Flüssigkeitsgrenzschicht bei turbulenter Strömung ist derzeit nicht möglich. Mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie für Strömungsvorgänge und Wärmeübertragung ⁽¹³³⁾ und der dort eingeführten dimensions-

Tabelle 4:

Gleichgewichtspotentiale

Gleich- gew.Linie nach (1)	T/°C	Gl-Nr.	$\Delta G^\circ(T)/$ Cal/mol	Reaktion / Gleichgewichtsformel E / V (NHE) Quelle für S° und G° (FeOH ⁺)
34	25	III 1 III 1a	-20300	Fe = Fe ²⁺ + 2e ⁻ E = -0,440 + 0,0296 log [FeOH ⁺]
	100		-17560	E = -0,381 + 0,037 log [FeOH ⁺]
	170		-14880	E = -0,321 + 0,044 log [FeOH ⁺]
35	25		-11110	Fe + H ₂ O = FeOH ⁺ + H ⁺ + 2e ⁻ E = -0,241 - 0,0296 pH + 0,0296 log [FeOH ⁺] S°: (87); G° (12)
	100		- 8510	E = -0,148 - 0,037 pH + 0,037 log [FeOH ⁺] S°: (87); G° (12)
	170		- 6588	E = -0,143 - 0,044 pH + 0,044 log FeOH ⁺ S°: (90); G° (12)
36	25	III 3 III 3a	/(12) - 4820	Fe + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ E = -0,104 - 0,0592 pH
	100		- 3180	E = -0,069 - 0,074 pH
	170		- 1750	E = -0,038 - 0,088 pH
40	25		/(12) 21190	Fe ²⁺ + 2H ₂ O = γ-FeOOH + 3H ⁺ + e ⁻ E = 0,919 - 0,1775 pH - 0,0592 log [Fe ²⁺]
				geschätzte Werte *) für E und ΔG°
	100		18330	E = 0,795 - 0,222 pH - 0,074 log [FeOH ⁺]
	170		16720	E = 0,725 - 0,264 pH - 0,088 log [FeOH ⁺]
42	25	III 9 III 9a	/(12) 11990	FeOH ⁺ + H ₂ O = γ-FeOOH + 2H ⁺ + e ⁻ E = 0,520 - 0,1183 pH - 0,0592 log [FeOH ⁺]
				geschätzte Werte *) für E und ΔG°
	100		9915	E = 0,430 - 0,148 pH - 0,074 log [FeOH ⁺]
	170		8990	E = 0,390 - 0,176 pH - 0,088 log [FeOH ⁺]
Fe ₃ O ₄ /γFe ₂ O ₃	25	III 5 III 5a	/(17) 26750	2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O = 3 γ-Fe ₂ O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ E = 0,580 - 0,059 pH
				geschätzte Werte *) für E und ΔG°
	100		24900	E = 0,540 - 0,074 pH
	170		23060	E = 0,500 - 0,088 pH

*) Abschätzung des Temperaturgangs der Gleichgewichtspotentiale von γ-Modifikationen siehe Kapitel 6.2

Fortsetzung Tabelle 4

Gleich- gew.Linie nach (1)	T/°C	Gl-Nr.	$\Delta G^\circ(T) /$ Cal/mol	Reaktion / Gleichgewichtsformel E / V (NHE) Quelle für S° und G° (FeOH^+)
50	25		45290	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E = 0,982 - 0,2366 \text{ pH} - 0,0887 \log [\text{FeOH}^+]$
	100		40940	$E = 0,888 - 0,296 \text{ pH} - 0,111 \log [\text{FeOH}^+]$
	170		35710	$E = 0,774 - 0,351 \text{ pH} - 0,132 \log [\text{FeOH}^+]$
51	25	III 8 III 8a	(91,12) 17690	$3 \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E = 0,384 - 0,1479 \text{ pH} - 0,0887 \log [\text{FeOH}^+]$
	100		13390	$E = 0,290 - 0,185 \text{ pH} - 0,111 \log [\text{FeOH}^+]$ $S^\circ: (87); G^\circ: (88)$
	170		11560	$E = 0,250 - 0,220 \text{ pH} - 0,132 \log [\text{FeOH}^+]$ $S^\circ: (90); G^\circ: (91)$
5	25	III 7 III 7a		$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$ $\text{pH} = 5,05 - \log [\text{FeOH}^+]$
	100			$\text{pH} = 3,75 - \log [\text{FeOH}^+]$
	170			$\text{pH} = 2,35 - \log [\text{FeOH}^+]$
1'	25	III 2 III 2a		$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{pH} = 6,74 - \log ([\text{FeOH}^+]/\text{Fe}^{2+})$
	100			$\text{pH} = 4,9 - \log ([\text{FeOH}^+]/\text{Fe}^{2+})$
	170			$\text{pH} = 3,78 - \log ([\text{FeOH}^+]/\text{Fe}^{2+})$
a	25	III 10 III 10a		$2\text{K}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ $E = -0,059 \text{ pH}$
				Werte nach (92)
	100			$E = 0,065 - 0,074 \text{ pH}$
	170			$E = 0,135 - 0,088 \text{ pH}$

Tabelle 5:

Für die Berechnung von $\Delta G^\circ(T)$ verwendete Daten

() Quellenangaben)

Sorte	$S^\circ/\text{cal/Grad}$	$G^\circ/$ (25°C) /cal	$-$ $C_{pi}(100^\circ\text{C})$ cal/Grad	$-$ $C_{pi}(170^\circ\text{C})$ cal/Grad
Fe	6,49	0	6,1 ⁽⁸⁹⁾	6,3 ⁽⁸⁹⁾
Fe ²⁺	-27,1	-20.300	66,41	71,0
H ₂ O	16,716	-56.690	18,04 ⁽⁸⁹⁾	18,04 ⁽⁸⁹⁾
OH ⁻	-2,52	-37.595	-57,9	62,92
H ⁺	0	0	48,67	51,49
FeOH ⁺	-10,7 ⁽⁸⁷⁾ -7 ⁽⁹⁰⁾	-64.500 -66.500 ⁽⁸⁸⁾ -67.800 ⁽¹²⁾	54,58 52,54	57,99 55,74
Fe(OH) ₂	19,0	-115.570 -118.200 ⁽¹²⁾	23 ⁽⁸⁹⁾	23 ⁽⁸⁹⁾
Fe ₃ O ₄	35	-242.400	38,1 ⁽⁸⁹⁾	39,8 ⁽⁸⁹⁾

losen Kenngrößen können jedoch Aussagen über die Abhängigkeit der Schichtdicke von verschiedenen Größen gemacht werden. In allen Fällen bleibt jedoch die Größe eines Proportionalitätsfaktors offen. Danach gilt z.B. für die Dicke δ der Diffusionsgrenzschicht ebenso wie für die Dicke δ_0 der Zähigkeitsunterschicht:

$$\text{Gl. VIII 8:} \quad \delta \propto l \cdot \text{Re}^{-0,9} \cdot \text{Pr}^{-1/3}$$

Hierbei bezeichnet l eine charakteristische Länge [m] (im vorliegenden Fall den Rohrdurchmesser), Re die Reynoldszahl und Pr die Prandtlsche Kennzahl.

$$\text{Gl. VIII 9:} \quad \text{Re} \equiv \frac{c \cdot l}{\nu}$$

$$\text{Gl. VIII 10:} \quad \text{Pr} \equiv \frac{\nu}{a}$$

c bezeichnet die Strömungsgeschwindigkeit [m/s], ν die kinematische Zähigkeit [m^2/s] und a die Temperaturleitzahl [m^2/s]. Die Größen Pr , ν , a sind temperaturabhängig und für viele Flüssigkeiten tabelliert ⁽¹³⁴⁾. Für verschiedene Rohrdurchmesser, das heißt unterschiedliche Reynoldszahlen, ist für einen konstanten Wasserdurchsatz von 400 l/h die Abnahme der Dicke der Flüssigkeitsgrenzschichtdicke mit zunehmender Temperatur in Abbildung VIII 1 gezeigt.

8.3 Abschätzung des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in Wasser bei erhöhter Temperatur

Betrachtet man die Diffusion von Sauerstoffmolekeln in Wasser vereinfachend als Bewegung starrer Kugeln, so kann für den Diffusionskoeffizienten ein mathematischer Ausdruck (Gleichung VIII 11) hergeleitet werden (vgl. entsprechende Lehrbücher der physikalischen Chemie z.B. ⁽¹³⁷⁾).

$$\text{Gl VIII 11:} \quad D = \frac{kT}{6\pi \eta r}$$

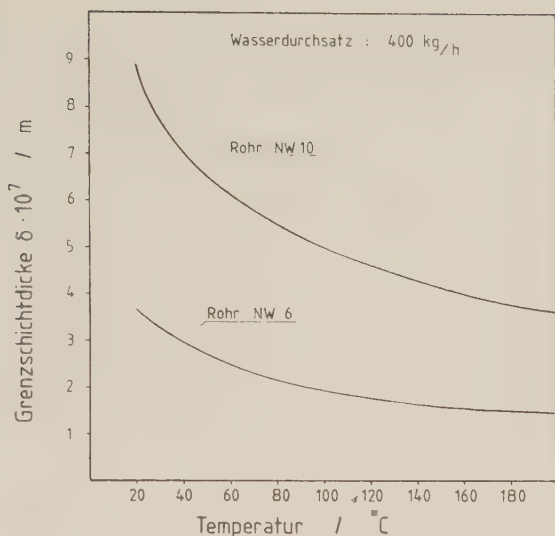


Abb. VIII 1:

Dickenabnahme der Flüssigkeitsgrenzschichten bei turbulenter Strömung als Funktion der Temperatur nach Gleichung VIII 8.

In Gleichung VIII 11 bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten [m^2/s], k die Boltzmannkonstante [J/grad], T die Temperatur [$^\circ\text{K}$], η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels [$\text{kp} \cdot \text{s}/\text{m}^2$] und r den Kugelradius [m]. Die dynamische Viskosität η ist temperaturabhängig. Werte für η von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur finden sich in Tabellenwerken (134). Mit bekannten Diffusionskoeffizienten kann der Kugelradius r berechnet werden. Bei Raumtemperatur ist für den Diffusionskoeffizienten D von Sauerstoff in Wasser ein mittlerer Wert von $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ einzusetzen (135 und dortige Literatur). Daraus ergibt sich für den Kugelradius $r = 1,0265 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ (zum Vergleich: Atomradius von Sauerstoff $0,66 \cdot 10^{-8} \text{ m}$). Mit der Annahme, r sei temperaturunabhängig berechnet man mit Gleichung VIII 11 den Diffusionskoeffizienten $D_{(T)}$ von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur, wie in Tabelle VIII 1 angegeben.

Tabelle VIII 1:

Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Wasser bei verschiedenen Temperaturen nach Gleichung VIII 11.

T / °C	D / cm ² /s · 10 ⁵
20	2
40	3,29
60	4,86
80	6,84
100	9,06
120	11,70
140	14,52
160	17,31
170	18,78
180	20,45
200	23,47

8.4 Abschätzung der Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte

Für die Abschätzung der Stromdichte der Sauerstoffreduktion bei geschwindigkeitsbestimmender Transportreaktion soll stark vereinfachend das Nernst'sche Modell der Diffusionsgrenzschicht verwendet werden. In einem hinreichend langem Rohr mit Wandreaktion wird zwar die Diffusionsgrenzschicht letztendlich den gesamten Rohrdurchmesser erfüllen, doch ist die Diffusionseinlauflänge im allgemeinen groß gegenüber der hydrodynamischen Einlauflänge. Vermutlich wird sich über die Länge der hier verwendeten Proben die Dicke der Diffusionsgrenzschicht nur wenig verändern. Für die Abschätzung wird deshalb für die Diffusionsgrenzschichtdicke δ ein Wert aus Abbildung 8.1 entnommen. Weiter wird angenommen, jedes an der Oberfläche ankommende Sauerstoffatom würde sofort reduziert. Damit kann geschrieben werden:

$$\text{Gl. VIII 12: } i_{\text{D}_{\text{O}_2}} = -4 F D_{\text{O}_2}(T) \frac{[\text{O}_2]}{\delta}$$

Hierbei ist $i_{\text{D}_{\text{O}_2}}$ die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte [A/m^2], F die Faradaykonstante [A s/mol], $[\text{O}_2]$ die Konzentration des gelösten Sauerstoffs [mol/l], $D_{\text{O}_2}(T)$ der Sauerstoffdiffusionskoeffizient (siehe Tabelle VIII 1) und δ die Dicke der Diffusionsgrenzschicht.

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte ergibt sich für ein Rohr NW 6 bei einem Wasserdurchsatz von 400 l/h mit einem Sauerstoffgehalt von 5 ppb (entsprechend $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) bei 170°C die Sauerstoffdiffusionsgrenzstromdichte zu

$$i_{\text{D}_{\text{O}_2}}(170^\circ\text{C}) = -0,079 \text{ A/m}^2$$

Für die gleiche Stromdichte berechnet sich ein Eisenabtrag von $1,97 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$.

Literaturverzeichnis

- (1) H. Köhle:
Mitteilungen der VGB 50, 1970, 473-486
- (2) Vd TÜV:
Mitteilungen der VGB 52, 2, 1972, 167-170
Mitteilungen der VGB 52, 2, 1972, 170-172
Mitteilungen der VGB 60, 10, 1980, 793-800
- (3) G. Resch:
VGB Speisewassertagung, 1969, 17-22
- (4) E.G. Brush, W.L. Pearl:
Proceedings of the American Power Conference 31, 1969,
699-705; Proceedings of the American Power Conference 32,
1970, 751-756
- (5) W.E. Ruther, R.K. Hart:
Corrosion Nace, 19, 1963, 127-133
- (6) R.K. Freier:
VGB Speisewassertagung 1969, 11-17; VGB Speisewassertagung
1970, 8-17
- (7) P.H. Effertz, R. Klose, D. Wieme:
Der Maschinenschaden 48, 6, 1975, 208-213
- (8) R. Klose:
Dissertation, TU München 1976
- (9) P.H. Effertz, W. Fichte, B. Szenker, G. Resch, F. Burgmann,
E. Grünschläger, E. Beetz:
VGB Kraftwerkstechnik 51, 1, 1978, 3-15
- (10) P.H. Effertz et al.:
Der Maschinenschaden 53, 6, 1980, 217-246
- (11) G. Resch:
Mitteilungen der VGB 52, 5, 1972, 385-390
- (12) T. Misawa:
Corrosion Science, V. 13, 1973, 659-676
- (13) M. Pourbaix:
Atlas d'Equilibres Electrochimiques; Gauthier-Villars,
Paris 1963
- (14) C.F. Baes, R.E. Mesmer:
The Hydrolysis of Cations; Wiley, New York 1976
- (15) G. Schikorr:
Z. anorg. Chemie 172, 1928, 32-42; Z. Elektrochemie 35,
1929, 62-65

- (16) M. Nagayama, M. Cohen:
J. of el. chem. Soc., V. 110, 1963, 670-679
- (17) H. Göhr, F. Lange:
Z. Elektrochemie 61, 1957, 1291
- (18) K.J. Vetter:
Z. Elektrochemie 62, 1958, 642
- (19) H. Uhlig:
Corrosion Science 19, 1979, 777-791
- (20) H. Kaesche:
Die Korrosion der Metalle; Springer Verlag, Berlin-
Heidelberg, New York, 1979
- (21) J.O'M. Bockris, M.A. Genshaw, V. Brusica, H. Wroblowa:
Electrochimica Acta V 16, 1971, 1859-1894
- (22) M. Nagayama, M. Cohen:
J. of the electrochem. Soc. V 109, 9, 1962, 781-790
- (23) K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer:
Z. phys. Chem. NF 4, 1955, 175
- (24) K.E. Heusler, K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer:
Z. phys. Chem. N.F. 15, 1958, 149-161
- (25) G. Oelsner:
Dissertation TU Berlin, 1974
- (26) N. Sato, K. Kudo, T. Noda:
Corrosion Science 10, 1970, 785-794
- (27) M.C. Bloom, L. Goldenberg:
Corrosion Science 5, 1965, 623-630
- (28) C. Wagner:
Berichte der Bunsengesellschaft 77, 12, 1973, 1090-1097
- (29) N. Sato, K. Kudo, T. Noda:
Electrochimica Acta 16, 1971, 1909-1921
- (30) J.L. Leibenguth, M. Cohen:
J. of the electrochem. Soc. 119, 8, 1972, 987-991
- (31) E.G. Brush, W.L. Pearl:
Corrosion Nace 28, 4, 1972, 129-136
- (32) L.O. Härdelius:
Mitteilungen der VGB 46, 1966, 132-141

- (33) M. Matsudaira, M. Suzuki, Y. Sato:
Corrosion Nace 36, 5, 1981, 267-270
- (34) M.E. Indig:
General Electric Bericht NEDC - 24625, 48
- (35) V.J. Linnenbom:
J. of the Electrochem. Soc. 105, 6, 1958, 322-324
- (36) G. Bohnsack:
Mitteilungen der VGB 57, 4, 1971, 328-337
- (37) G.J. Bignold, C.H. de Whalley, K. Garbett, R. Garnsey,
J.S. Woolsey, D.F. Libaert, R. Sale:
Proc. Int. Conf. on Met. Corr. Mainz 1981, Dechema,
Frankfurt 1981, V2, 1548-1553
- (38) H. Keller:
VGB Kraftwerkstechnik 54, 1974, 292
- (39) G. Resch, H. Odenthal:
Mitteilungen der VGB, Heft 76, 1962, 4-11
- (40) Z.A. Fouroulis:
Corrosion Nace, 35, 8, 1979, 340-344
- (41) E.C. Potter, G.M.W. Mann:
Proc. Int. Conf. on Met. Corr., London 1961, 415
- (42) J.E. Castle, G.M.W. Mann:
Corrosion Science 6, 1966, 253-262
- (43) M.C. Bloom, M. Krulfeld:
J. of the Electrochem. Soc. 104, 1957, 264
- (44) T.F. Marsh:
J. of the Electrochem. Soc. 113, 1966, 313-317
- (45) R.L. Jones:
Corrosion Nace 29, 4, 1973, 133-139
- (46) W.M.M. Huijbregts, V. Osh, A. Snel:
Proc. Int. Cong. on Met. Corr., Amsterdam 1969, 501
- (47) H.E. Townsend:
Corrosion Science 10, 1970, 343-358
- (48) G.M.W. Mann, R. Garnsey:
Materials Performance 8, 1980, 32-38
- (49) M. Mourad:
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976

- (50) G.M. Florianowitsch, Y. Kolotyrkin, M.F. Konova:
Proc. Int. Cong. on Met. Corr., Tokyo, 1972, 694
- (51) M.J. Pryor, M. Cohen:
J. of the Electrochem. Soc. V 98, 7, 1951, 863-872
- (52) M. Fischer, W. Gruner, G. Reinhard:
Corrosion Science V 15, 1975, 279-293
- (53) V. Markovac, M. Cohen:
J. of the Electrochem. Soc. V 144, 7, 1967, 678-681
- (54) VDI Wärmeatlas
- (55) H. Galster:
VGB Kraftwerkstechnik 59, 11, 1979, 885-889
- (56) M.L. Hitchman:
Measurement of dissolved Oxygen, John Wiley and Sons,
Switzerland, 1978
- (57) R. Piontelli:
Z. Elektrochemie 59, 1955, 778
- (59) M. Breiter, T. Guggenberger:
Z. Elektrochemie 60, 1956, 594
Z. Elektrochemie 62, 1958, 859
- (60) B. Kabanow:
Acta physicochim, USSR 5, 1936, 193
- (61) F. Mansfeld, W. Kendig, S. Tsai:
Corrosion Science V 22, 5, 1982, 455-471
- (62) D. Britz:
Electrochimica Acta V 25, 1980, 1449-1452
- (63) D. Britz:
J. electroanal. Chem. 88, 1978, 309-352
- (64) K. Schwabe, S. Herrmann, W. Oelssner:
Passivity of Metals, The Electrochem. Soc., Princeton;
New Jersey, 1978, 413-435
- (65) H. Tischner:
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978
- (66) R.S. Greeley, W. T. Smith, R.W. Stoughton, M.H. Lietzke:
J. phys. Chem. 64. 1960, 658
- (67) A.S. McKie:
High Temperature High Pressure Electrochemistry in
Aqueous Solution, Nace 4, Conference 7.-12. January 1973,
University of Surrey, England

- (68) D.D. McDonald, A.C. Scott, P. Wentrock:
J. of the Electrochem. Soc. V 126, 9, 1979, 1618-1624
- (69) M.H. Lietzke, R.W. Stoughton:
J. of Chemical Education V 39, 5, 1962, 230
- (70) M.E. Indig, D.A. Vermilyea:
Corrosion Nace 27, 7, 1971, 312-313
- (71) I.J. Magar, P.E. Morris:
Corrosion Nace 32, 9, 1976, 374-377
- (72) G.A.A. von Osh, W.M.M. Huigbregts:
VGB Kraftwerkstechnik 60, 4, 1980, 280-283
- (73) D.D. McDonald, A.C. Scott, P. Wentrock:
J. of the Electrochem. Soc. 126, 6, 1979, 908-911
- (74) Gmelin:
Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, Silber, Teil A 4, Elemente
- (75) H.T.S. Britton:
Hydrogen Ions, 4. Auflage, Band 1, London 1955, 37-40
(zitiert nach (74))
- (76) M. Bonnemay:
Int. Kongr. für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik,
London, 1954, 68-78
- (77) M. Cohen, Koji Hashimoto:
J. Electrochem. Soc. 121, 1, 1974, 42-
- (78) U. Stimmig, J. W. Schulze:
Electrochimica Acta 24, 1979, 859-869
- (79) J.W. Schulze:
Proc. of the 8th Int. Congr. on Met. Corr., Mainz 1981, 1-5
- (80) F.M. Delnick, N. Hackerman:
Passivity of Metals, R.P. Frankenthal, J. Kruger,
The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1978,
116-133
- (81) J.W. Schulze:
Passivity of Metals, R.P. Frankenthal, J. Kruger,
The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1978
82-101
- (82) B.D. Cahan, C.T. Chen:
J. of the Electrochem. Soc. 129, 5, 1982, 921-925
- (83) E. Heitz:
Werkstoffe und Korrosion, 1, 1964, 63-69

- (84) K. Bohnenkamp:
Archiv Eisenhüttenwesen 47, 12, 1976, 751-
- (85) J.R. Fisher, H.L. Barnes:
The Journal of Physical Chemistry, 76, 1, 1972, 90-99
- (86) H. Kittel, H. Schlizio:
VGB Kraftwerkstechnik, 56, 1, 1976, 39-45
- (87) D. Lewis:
Aktiebolaget Atomenergi, AE Report 432, Studsvik,
Sweden, 1971
- (88) L.G. Sillen, A.E. Martell:
Stability Constants, Special Publication N 17,
Chem. Soc. London, 1964
- (89) K. Kelley:
Bulletin 584, Bureau of Mines, USA, Washington 1960
- (90) R.J. Biernat, R.G. Robins:
Electrochimica Acta 17, 1972, 1261-1283
- (91) W.M. Latimer:
Oxidation Potentials, II Edition, Prentice Hall,
Englewood Cliffs, 1952
- (92) V. Ashworth, P.J. Boden:
Corrosion Science, 10, 1970, 709-718
- (93) D.D. McDonald:
Modern Aspects of Electrochemistry, Editors B.E. Conway,
J.O'M. Bockris, Plenum Press 1975, V 11, 141
- (94) C.M. Criss, J.W. Cobble:
J. of the American Chemical Society 86, 1964, 5384-5403
- (95) A.J. de Bethune, T.S. Licht, N. Swendeman:
J. of the Electrochem. Soc. 106, 1959, 616
- (96) K.J. Laidler, C. Pegis:
Proc. Roy. Soc., London, A 241, 1957, 80
- (97) J.D. Atkinson, S.T. Cole, J.E. Forrest:
International Atomic Energy Agency, Specialists Meeting on
"Subcritical Crack Growth", Fraunhofer Institut für
Werkstoffmechanik, Freiburg, Mai 1981, 459-483
- (98) H.A. Miley:
J. Amer. chem. Soc. 59, 1937, 2626

- (99) J.B. Lumsden, R.W. Staehle:
High Temperature, High Pressure Electrochemistry in
Aqueous Solutions; Nace 4, Conference, 7-12 January 1973,
University of Surrey, England
- (100) A.K. Agrawal, K.G. Sheth, K. Poteet, R.W. Staehle:
J. electrochem. Soc. 119, 1972, 1637
- (101) F. Stoll:
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1982
- (102) P.A. Akolzin:
High Temperature, High Pressure Electrochemistry in
Aqueous Salutions; Nace 4, Conference 7-12 January 1973,
University of Surrey, England, 414
- (103) A.S.T.M. X-Ray Powder Data Files: 19-629, 11-614,
22-353, 13-92, 13-534, 16-615, 4-0755
- (104) U.R. Evans, C.A.J. Taylor:
Corrosion Science V 12, 1972, 227-246
England, 414
- (105) A.V. Manolescu, P. Mayer, W. Dobson:
Int. Corrosion Forum, 3.-7. März 1980, Palmer House,
Chicago, Illinois, Paper No. 174
- (106) E.M. Field, D.R. Holmes:
Corrosion Science V 5, 1965, 361
- (107) J.E. Castle, H.G. Masterson:
Corrosion Science V 6, 1966, 93
- (108) G.M.W. Mann:
High Temperature, High Pressure Electrochemistry in
Aqueous Solutions, Nace 4, Conference 7-12 January 1973,
University of Surrey, England
- (109) G. Bianchi, L. Formaro, F. Mazza, S. Tarchio:
7th Int. Cong. on Met. Corrosion, Rio de Janeiro,
October 1978
- (110) W.M. Huijbregts, J. Helgesma, A. Snel:
VGB Kraftwerkstechnik 55, 1, 1975, 26-39
- (111) G.M.W. Mann:
Combustion, 8, 1978, 28-37
- (112) D.F. Taylor:
Corrosion Nace V 35, 12, 1979, 550-559
- (113) Ph. Berge, C. Ribon, P. Saint-Paul:
Corrosion Nace, V 33, 5, 1977, 173-178

- (114) V.G. Levich:
Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood
Cliffs, N.J. 1962
- (115) K.J. Vetter:
Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin,
Göttingen, Heidelberg, 1961
- (116) P. Sturla:
VGB Kraftwerkstechnik, 59, 3, 1979, 231-239
- (117) H. Kaesche:
Werkstoffe und Korrosion, 26, 3, 1975, 175-185
- (118) U.R. Evans:
The Corrosion and Oxidation of Metals, E. Arnold Publ.,
London 1960
- (119) H. Leckie, H.H. Uhlig:
J. Electrochem. Soc. 113, 1966, 1261
- (120) P. Forchhammer, H.J. Engell:
Werkstoffe und Korrosion 20, 1969,
- (121) H.J. Engell, N.D. Stolice:
Z. phys. Chem. NF 20, 1959, 13
- (122) M. Janik-Czachor:
Werkstoffe und Korrosion 31, 1980, 606-610
- (123) G. Herbsleb, W. Schwenk:
Werkstoffe und Korrosion 26, 5, 1975, 5-18
- (124) R. Simon:
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1982
- (125) H. Kaesche:
Arch. Eisenhüttenwesen 36, 1965, 911
- (126) P.H. Effertz, W. Fichte, G. Mohr:
Vom Wasser, 55, 1980, 191-198
- (127) Izumiza, Tanno:
zitiert nach (34)
- (128) K. Videm, S. Aas:
Norwegian Atomic Energy Institute Report KR-39, Norway, 1963
- (129) H. Choi, F.H. Beck, Z. Sklarska-Smialowska, D.D. McDonald:
Corrosion Nace, Vol. 38, 3, 1982, 136-144
- (130) H. Kiekenberg:
Mitteilungen der VGB, 85, 1963, 232-239
- (131) P.H. Effertz, P. Forchhammer, A. Heinz:
Der Maschinenschaden, 51, 4, 1978, 154-161

- (132) C.-G. Nestler:
Korrosion Dresden 13, 1, 1982, 24-36
- (133) W. Vielstich:
Z. Elektrochemie 57, 1953, 646
- (134) E. Schmidt:
Einführung in die Techn. Thermodynamik, 10. Aufl.
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1963
- (135) P. Lorbeer, W.J. Lorenz:
Electrochim. Acta 25, 1980, 375-381

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich für die Übertragung und Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls und der zentralen Werkstätten der Universität Erlangen-Nürnberg, die mir bei der Durchführung der Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Dem Allianz-Zentrum für Technik in Ismaning danke ich für die gewährte fachliche und finanzielle Unterstützung, sowie für die Ausführung zahlreicher Analysen.

Lebenslauf von Ulrich R o h l f s

- 1950 geboren am 24. Juli in Coburg als Sohn des Kaufmanns Ernst Rohlf s und seiner Ehefrau Ursula, geb. Müller
- 1956 Einschulung
- 1960 Übertritt in das Gymnasium Casimirianum in Coburg
- 1969 dort Abitur
- 1969 Eintritt in den Bundesgrenzschutz, Ableistung des Wehrdienstes
- 1971 Beginn des Studiums der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- 1977 Ablegung der Diplom-Hauptprüfung für Werkstoffwissenschaften im Mai
- 1977 Beginn der Promotion am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Korrosion und Oberflächentechnik, der Universität Erlangen-Nürnberg im Juni
- 1978 Heirat am 6. Oktober, Ehefrau Karin, geb. Krodel, Lehrerin
- 1980 Ernennung zum Akademischen Rat auf Zeit am Institut für Werkstoffwissenschaften
- 1982 Geburt der Tochter Dorothea am 6. Oktober

